



Santeri Zengin

Neutralointilaitoksen kehittäminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Sähkö- ja automaatiotekniikka

Insinöörityö

6.12.2021

Tiivistelmä

Tekijä: Santeri Zengin
Otsikko: Neutralointilaitoksen kehittäminen
Sivumäärä: 41 sivua
Aika: 6.12.2021

Tutkinto: Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma: Sähkö- ja automaatiotekniikka
Ammatillinen pääaine: Automaatiotekniikka
Ohjaajat: Lehtori Reijo Leinonen
Fab-huoltopäällikkö Paula Kettula

Insinööriyössä selvitettiin, millaisia ratkaisuja voitaisiin soveltaa suuria määriä happoja käsittelevän neutralointilaitoksen toiminnan kehittämiseksi, ja luotiin pohja sen uudistustyön aloittamiselle. Työssä käsitelty neutralointilaitos sijaitsee Micronovan rakennuksessa, ja se neutraloi pääosin piikiekkujen prosessoinnissa käytettäviä kemikaaleja. Työ tehtiin VTT Oy:lle, joka vastaa Micronovan puhdastilan kehittämisestä ja ylläpitämisestä.

Työn tarkoitus oli perehtyä neutralointilaitosten toimintaan ja neutralointiprosessin kemiaan. Tätä varten työssä perehdyttiin happo-emäsreaktioon ja happamuuden eli pH:n säätöprosessiin liittyviin tutkimuksiin ja kirjallisuuteen. Tavoitteena työssä oli ehdottaa keinoja, joilla neutralointilaitosta voitaisiin kehittää järkevästi ilman koko laitoksen uusimista tai kemikaalien käytön rajoittamista puhdastilassa.

Neutralointilaitoksen tehtävä on varmistaa, että viemäriverkoston laskettava jätevesi on pH-arvoltaan sellaista, että se noudattaa kunnallisen vesihuollon palveluntarjoajan asettamia rajoja. Huonosti suunniteltu, tai liian pieneksi mitoitettu laitos voi aiheuttaa tilanteen, jossa jätevettä on päästettävä käsittelemättömänä viemäriverkoston.

Insinööriyön tuloksena kehitettiin ratkaisuja, joita voidaan käyttää neutralointilaitoksen nykyisten heikkouksien korjaamiseen. Tämän lisäksi uudistustyölle etsittiin ja kilpailutettiin toimija, jonka kanssa uudistustyön suunnittelu aloitettiin. Insinööriyössä esitetyjä tietoja tullaan hyödyntämään suunnitteluprosessin aikana ja käyttöönoton yhteydessä.

Avainsanat: neutralointi, happo-emäsreaktio, pH-säätö, jätevedenkäsittely

Abstract

Author: Santeri Zengin
Title: Development of a Neutralization Plant
Number of Pages: 41 pages
Date: 6 December 2021

Degree: Bachelor of Engineering
Degree Programme: Electrical and Automation Engineering
Professional Major: Automation Engineering
Supervisors: Reijo Leinonen, Senior Lecturer
Paula Kettula, Manager, Fab maintenance

This thesis covers solutions that can be used for improving a neutralization plant that deals with a large volume of acids. The neutralization plant in question is located at Micronova and it mainly neutralizes chemicals that are used in wafer fabrication. This thesis was carried out for VTT Ltd, that is responsible for the development and maintenance of the Micronova cleanroom.

The purpose of this thesis work was to study the operation and chemistry of a neutralization plant. For this purpose, research was done on literature and studies about acid-base reaction and pH control. The goal of the thesis work was to suggest ways to improve the existing neutralization plant without completely rebuilding it or restricting the usage of chemicals in the cleanroom.

The purpose of a neutralization plant is to make sure that the wastewater that is released into a sewer network complies with the pH values set by the municipal water supply and waste disposal service provider. A system that is either poorly designed or simply too small can cause a situation where wastewater can not be treated before release.

Solutions for fixing current problems with the neutralization plant were created based on this thesis work. Possible contractors for the alteration work were charted and tendered and planning of the alteration work was laid in motion. Information presented in this thesis will be utilized during the planning and introduction process.

Keywords: neutralization, acid-base reaction, pH control, wastewater treatment

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
1.1	Teknologian tutkimuskeskus VTT ja Micronova	1
1.2	Työn tavoite ja tausta	2
2	Neutralointi	3
2.1	Happo-emästeoriat ja pH	4
2.2	Polyproottiset hapot ja titrauskäyrät	6
2.3	Neutralointilaitoksista ja niiden valinnasta	8
2.3.1	Jatkuvasti virtaava neutralointijärjestelmä	8
2.3.2	Panos-neutralointijärjestelmä	9
3	M1-neutralointilaitos	11
3.1	Ohjauslogiikka	13
3.2	Tärkeimmät komponentit	16
3.3	Neutraloitavat jätevedet	17
4	Neutralointilaitoksen kehittäminen	20
4.1	Kapasiteetin kasvattaminen	20
4.1.1	Lipeän konsentraation nostaminen	22
4.1.2	Kiteytymisen estäminen	24
4.2	Ohjauslogiikka ja lipeän annostelun säätö	27
4.2.1	Ongelmat lipeän annostelun säädössä	27
4.2.2	Annostelun säädöstä	29
4.2.3	Pumpun valinnasta	32
4.3	Happojen erilliskeräys	33
5	Neutralointilaitoksen uudistustöiden suunnitelma	35
5.1	Täyttöjärjestelmä	35
5.2	Annostelupumppu ja ohjaus	35
6	Työn jatkaminen ja yhteenveto	39
	Lähteet	40

Lyhenteet

DIW	DI-vesi tai tislattu vesi. Nanovalmistuksessa DI-vedellä tai DIW-lyhenteellä viitataan ultrapuhdaaseen veteen.
HF	Fluorivetyhappo.
H ₂ SO ₄	Rikkihappo.
H ₃ PO ₄	Fosforihappo.
M	Konsentraatio eli molaarisuus.
M1	Micronovan rakennuksen M1-puoli.
NaOH	Natriumhydroksidi.
pH	Happamuus eli vetyionien aktiivisuus liuoksessa.
PID	Proportional, Integral, Derivative -säädin.
PLC	Programmable logic controller. Ohjelmoitava logiikka.

1 Johdanto

Tässä insinööriyössä tutustutaan mikro- ja nanovalmistukseen tarkoitetun puhdastilan neutralointilaitoksen toimintaan ja ehdotetaan ratkaisuja sen toiminnan sujuvoittamiseksi ja kapasiteetin kasvattamiseksi.

Neutralointilaitokset ovat osa tehtaiden tai tutkimusympäristöjen jäteveden käsittelyä. Neutraloinnin tehtävä on huolehtia vesistöön tai viemäriverkostoon ajettavan tehdas- tai tutkimusympäristössä syntyneen jäteveden happamuus (pH) sellaiseksi, ettei siitä koidu ympäristölle tai viemäriverkostolle haittaa.

Työ käsittää teoriaosuuden, kyseessä olevan laitoksen järjestelmäkuvauksen ja näiden pohjalta tehdyt kehitysehdotukset ja suunnitellut muutostyöt.

1.1 Teknologian tutkimuskeskus VTT ja Micronova

Työ tehdään Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy:lle osana Micronovan rakennuksessa työskentelevää Fab maintenance -tiimiä, jonka tehtävä on huolehtia Micronovan puhdastilan ja sen prosessilaitteiden ylläpidosta.

VTT on vuonna 1942 perustettu tutkimus- ja teknologiayhtiö ja sen omistaa Suomen valtio. Nykyään VTT on osakeyhtiö, joka keskittyy auttamaan yrityksiä ja yhteiskuntaa kehittämällä ratkaisuja ongelmiin asiakkaiden ja muiden kumppaneiden kanssa. VTT saa noin kolmanneksen rahoituksestaan Suomen valtiolta ja sen liikevaihto tulee julkiselta sektorilta Suomesta, yksityiseltä sektorilta Suomesta ja muista maista.

Micronova on Espoon Otaniemessä sijaitseva Suomen kansallinen mikro- ja nanotekniikan alan tutkimusinfrastruktuuri, joka on VTT:n ja Aalto-yliopiston yhteisomistuksessa. Micronovassa tehtävässä tutkimuksessa keskitytään mikro- ja nanotekniikkaan, materiaalien ja laitteiden fysiikkaan sekä optikkaan. (1.)

Micronovassa on kaksi puhdastilaa: M1 ja M2, jotka muodostavat yhdessä Pohjoismaiden suurimman tutkimus- ja kehityskäyttöön ja pilottituotantoon tarkoitettua puhdastilaa. Puhdastila on kontrolloitu tila, jossa tiettyjä olosuhteita, kuten kosteutta, lämpötilaa ja ilmassa olevien partikkeleiden määrää ylläpidetään tuotteiden puhtauden varmistamiseksi.

1.2 Työn tavoite ja tausta

Micronovassa on kaavailtu M1-puolen prosessilaitteiden päivittämistä 200 mm piikiekoille seuraavien vuosien aikana. Uudet prosessilaitteet, erityisesti märkä-asetat tulevat lisäämään M1-puolen neutralointilaitoksen kuormitusta. Työn tarkoitus on perehtyä teollisuuden neutralointiprosessin toimintaan ja selvittää, miten siihen liittyvä kemia ja toimintaympäristö vaikuttavat neutralointilaitoksen automaatioon ja komponenttien vaatimuksiin. Tavoitteena on suunnitella ja ehdottaa ratkaisuja neutralointiprosessin nopeuttamiseksi, neutralointilaitoksen rajallisen kapasiteetin kasvattamiseksi ja sen ylläpitämiseen liittyvien huoltotoimenpiteiden vähentämiseksi tehdyn tutkimuksen pohjalta.

2 Neutralointi

Tämän luvun tarkoitus on esitellä pH-neutralointiprosessia. Luvussa käydään läpi neutralointiin liittyviä vaatimuksia, komponentteja, kemialla ja termistöä, joiden ymmärtäminen on tärkeää prosessin säätöä tai kehittämistä mietittäessä.

Yleisesti neutraloinnilla tarkoitetaan sellaisen neutraalin liuoksen muodostamista, jonka pH-luku on 7. Neutraloitumisreaktiossa vastaavat määrät hapanta ja emäksistä ainetta sekoitetaan keskenään, jolloin niiden happamat ja emäksiset ominaisuudet katoavat.

Teollisuuden neutralointiprosessi on yleensä jonkinlainen vesilaitos, joka koostuu vähintään yhdestä säiliöstä, kemikaalitynnyreistä, pumpuista, antureista ja ohjauslogiikasta. Teollisuuden neutralointiprosessin tarkoitus on tehdä prosessilaitteiden jäteveden sekoittuneista hapoista tai emäksistä sellaista, että sen voi ajaa turvallisesti vesistöön tai kunnalliseen viemäriverkostoon. Micronovan rakennus sijaitsee Espoossa, joka on Helsingin seudun ympäristöpalveluiden (HSY) jäsenkunta. HSY määrittelee jätevedelle erilaisia raja-arvoja (taulukko 1), joiden tarkoitus on pitää jäteveden ominaisuudet sellaisina, ettei viemäriverkoston ja jätevesipuhdistamoiden toiminta kärsisi.

Taulukko 1. HSY:n ilmoittamia jäteveden raja-arvoja. (2).

Metalli/muu aine	Ainekohtainen raja-arvo
pH-luku	6,0–11,0
Kupari (Cu)	2,0 (mg/l)
Lyijy (Pb)	0,5 (mg/l)
Sulfaatti	400 (mg/l)

HSY ilmoittaa viemäriverkostoon laskettavan jäteveden sallituksi pH:ksi 6–11 (2).

Neutralointiprosessissa veden pH:ta säädetään lisäämällä siihen happoa tai lipeää riippuen tavoitearvosta ja prosessin vaatimuksista. Esimerkiksi puolijohde-teollisuudessa happamien ja alkalisten jätevesien neutralointi on lähestulkoon aina tarpeellista. Tällaisen prosessin suunnittelussa ja ylläpitämisessä keskeistä on prosessissa esiintyvien happojen ja emäksien neutraloitumiskäytöksen ymmärtäminen, esimerkiksi titraamalla. (3, s. 28.)

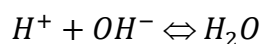
2.1 Happo-emästeoriat ja pH

Liuoksen happamuus tai emäksisyys voidaan määrittää siinä olevien vetyionien (H^+), tai hydroksidi-ionien (OH^-) pitoisuuden avulla. Liuoksesta tulee hapan, kun vetyionien pitoisuus liuoksessa on suurempi kuin hydroksidi-ionien pitoisuus. Liuoksesta tulee emäksinen, kun vastakkainen on totta.

Yleisesti happo-emäsreaktio, toiselta nimeltään protolyysi on reaktio, jossa molekyyli luovuttaa toiselle molekyylille protonin. Yleisimmin käytetty ja sovellettu määritelmä on Brønstedt-Lowry-happo-emästeoria, jossa happo luovuttaa vetyionin (H^+) eli protonin, ja emäs vastaanottaa sen.

Arrheniuksen teoria

Brønstedt-Lowry teoriaa edeltävässä Arrheniuksen teoriassa happojen ja emästen käyttäytymistä selitetään seuraavalla tavalla: hapot ovat vetyä sisältäviä yhdisteitä, jotka luovuttavat vetyioneja (H^+) niiden dissosioituessa veteen ja emäkset ovat hydroksidiyhdisteitä, jotka luovuttavat hydroksidi-ioneja (OH^-) dissosioituessaan veteen. (4, s. 125.)



1

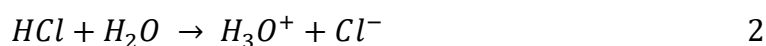
Arrheniuksen happo-emäsreaktiossa reaktio Arrheniuksen happojen vetyionien ja Arrheniuksen emäksien hydroksidi-ionien välillä muodostaa siis vettä muiden ionien muodostaessa suolaa. Tätä voidaan kutsua neutraloitumisreaktioksi. Tämä teoria kattaa useimmat yleiset hapot, emäkset ja niiden kemialliset reaktiot, mitkä dissosioituvat vesiliuokseen. (4, s. 125.)

Brønstedt-Lowry happo-emästeoria

Brønstedt-Lowry-teorian mukaan happo on aine, joka voi luovuttaa vetyionin (H^+) eli protonin, ja emäs on aine, joka voi ottaa vastaan protonin. Brønstedt-Lowry-teoriassa ei muodostu suolaa ja vesiliuosta, vaan konjugaattihappoja ja konjugaattiemäksiä, jotka saavat alkunsa siitä, kun protoni siirtyy hapolta emäkselle. (4, s. 126).



Haposta tulee siis konjugaattiemäs, kun se luovuttaa protonin ja emäksestä tulee konjugaattihappo sen vastaanottaessa protonin. Vesi on tämän teorian mukaan amfoteerinen aine, eli se voi toimia happona ja emäksenä. (4, s. 126.)



Kaavassa 2 vesimolekyyli toimii emäksenä ja reagoi vetykloridin (HCl) kanssa ja vastaanottaa protonin. Tuloksena muodostuu oksoniumioni (H_3O^+), joka on konjugaattihappo, ja kloridi-ioni (Cl^-), joka on konjugaattiemäs. Hapon täytyy edelleen olla vety-yhdiste, mutta emäs voi olla miltei mikä tahansa muu aine (4, s. 126).

pH mittaa vetyionien aktiivisuutta liuoksessa, eli se toimii happamuuden ja emäksisyyden numeraalisena indikaattorina. pH-asteikko on 0–14, missä vesiliuokset, joiden pH on alle 7 ovat happamia ja vesiliuokset, joiden pH on yli 7 ovat emäksisiä tai alkalisia. (5, s. 4.) Alkalisella tarkoitetaan emäksistä ainetta, joka on vesiliukoinen eli se pystyy dissosioitumaan veteen. Sørensenin teorian mukaan pH voidaan laskea seuraavalla kaavalla:

$$pH = -\log[H^+] \quad 3$$

Kaavassa 3 pH on pH-luku eli "vetyionien potentiaali", log on Briggsin logaritmi ja $[H^+]$ on vetyionien konsentraatio M (moolia/litra). Koska vety- ja hydroksidi-ionien konsentraatio voi vaihdella erittäin suurella alueella, on parempi ilmoittaa

liuoksen happamuus käyttämällä vetyionien logaritmista konsentraatiota ($\log H^+$) varsinaisen konsentraation (H^+) sijaan. (5, s. 4.)

2.2 Polyproottiset hapot ja titrauskäyrät

Happoja ja emäksiä on monoproottisia ja polyproottisia. Monoproottiset hapot voivat luovuttaa vain yhden protonin molekyyliä kohti, joten niillä on vain yksi ekvivalenttipiste. Vastaavasti monoproottiset emäkset voivat vastaanottaa vain yhden protonin molekyyliä kohti ja niilläkin on vain yksi ekvivalenttipiste. Ekvivalenttipisteessä liuos on neutraali ja hapon ja emäksen määrät ovat samassa suhteessa. Polyproottiset hapot ovat happoja, jotka pystyvät luovuttamaan useamman protonin molekyyliä kohti. Polyproottiset emäkset pystyvät vastaanottamaan vähintään yhden protonin molekyyliä kohti. Polyproottiset hapot ja emäkset voidaan vielä jakaa diproottisiin ja triproottisiin happoihin ja emäksiin, mitkä pystyvät luovuttamaan ja vastaanottamaan 2 ja 3 protonia. (6, s. 757–762.) Esimerkiksi rikkihappo (H_2SO_4) on diproottinen happo ja se luovuttaa vetyionin kahdessa vaiheessa:



Happo- ja emäsvakio kuvaavat happojen ja emästen vahvuutta. Jos vakio on hapolla tai emäksellä >1 , voidaan happoa tai emästä kutsua vahvaksi. Vahva happo pystyy luovuttamaan kaikki vetyioninsa vesiliuoksessa, eli sen protolysoitumisaste on 100 % (6, s. 750–752). Esimerkkinä on rikkihapon (H_2SO_4) happovakio, jossa yhtälön osoittajana toimii reaktioyhtälön reaktiotuotteiden konsentraatio ja nimittäjänä reaktion lähtöaineiden konsentraatio:

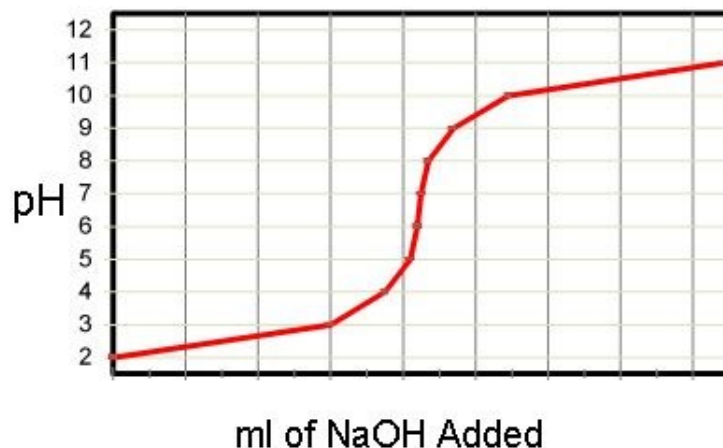
$$K_{a1} = \frac{[H^+][HSO_4^-]}{H_2SO_4} \quad 6$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{HSO_4^-} \quad 7$$

Titrauskäyrät

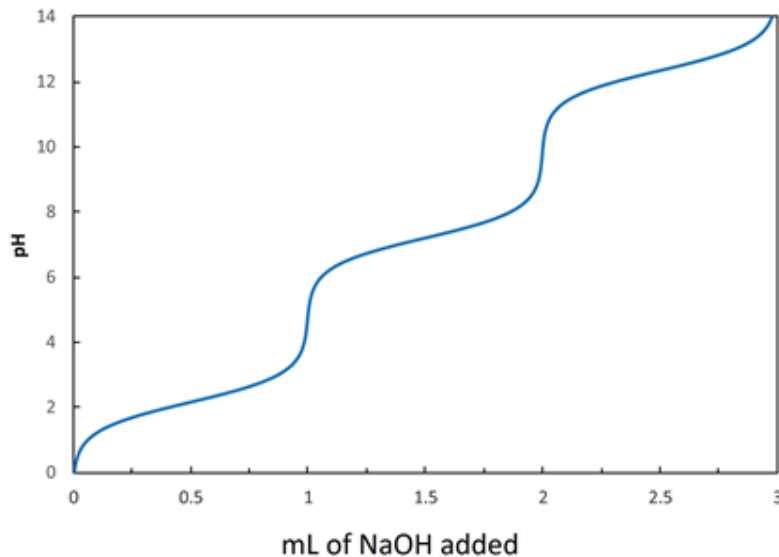
Titrauskäyrällä kuvataan happo-emäsreaktiota. Titrauskäyrästä voidaan kerätä hyödyllistä informaatiota kahden aineen välisestä reaktiosta, kuten ekvivalenttipisteet, happojen ja emästen vahvuudet ja ovatko aineet monoproottisia vai polyproottisia. Titrauskäyrästä käy erityisesti ilmi happo-emäsreaktioiden epälineaarisuus. (7.)

Kuvassa 1 on esitettyä tyypillinen titrauskäyrä monoproottiselle hapolle. Kun natriumhydroksidia (NaOH), eli lipeää lisätään vetykloridin (HCl) vesiliuokseen eli suolahappoon, muodostuu kuvaan S-käyrä. Käyrän kaltevuus vaihtelee konsentraation, happotyypin ja ainemäärien mukaan, mutta tyypillisesti monoproottisen hapon käyrä näyttää tältä. Siinä on yksi ekvivalenttipiste, jossa suolahappoliuos on kaikista herkin pH:n muutoksille ja pieni muutos lisätyn lipeän määrässä vaikuttaa pH-lukuun mittavasti.



Kuva 1. Suolahappoliuoksen pH suhteessa lisätyn lipeän määrään (8).

Polyproottisen fosforihapon käyrä muistuttaa muodoltaan S-käyrää, mutta toisin kuin suolahapolla kuvassa 1, sillä on kaksi ekvivalenttipistettä (kuva 2).



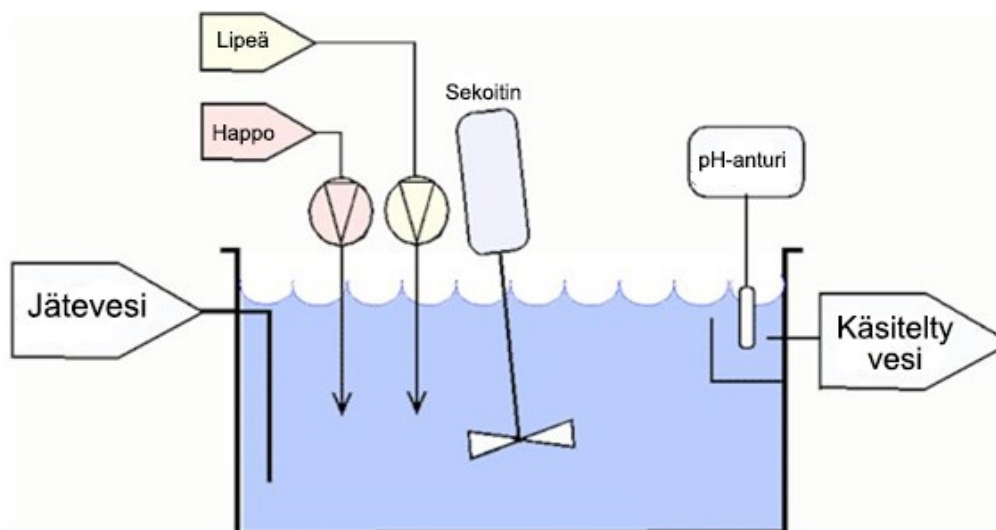
Kuva 2. Fosforihappoliuoksen pH suhteessa lisätyn lipeän määrään (8).

2.3 Neutralointilaitoksista ja niiden valinnasta

Neutralointilaitoksen tehtävä on saavuttaa käsiteltävälle aineelle haluttu pH-lisäemällä juuri oikea määrä happoa tai lipeää. Sen koko ja neutralointiin käytettävät kemikaalit tulee valita käsiteltävän jäteveden määrän ja laadun mukaan. Micronovassa jäteveden vahvat hapot koostuvat lähinnä rikki- ja fosforihaposta. Niiden neutralointiin soveltuu parhaiten natriumhydroksidi. Natriumhydroksidi on erinomainen kemikaali happojen neutralointiin, koska se on halpaa, se liukenee helposti veteen ja koska kyseessä on vahva emäs, se protolysoituu helposti. Emästen neutralointiin käytetään rikkihappoa samoista syistä. (9.)

2.3.1 Jatkuvasti virtaava neutralointijärjestelmä

Jatkuvasti virtaavassa neutralointijärjestelmässä neutralointisäiliön läpi kulkee jatkuvasti käsiteltävää jätevettä. Tässä järjestelmässä neutraloitava jätevesi pumpataan neutralointisäiliöön, jonka sisällä oleva moottoroitu sekoitin kierrättää ja sekoittaa säiliön sisältöä. pH-mittari tarkastelee jäteveden laatua, ja erillinen logiikka ohjaa lipeän ja hapon syöttöä säiliöön. Sisääntulo- ja poistoaukko on aseteltu siten, että niiden etäisyys on mahdollisimman suuri (kuva 3).



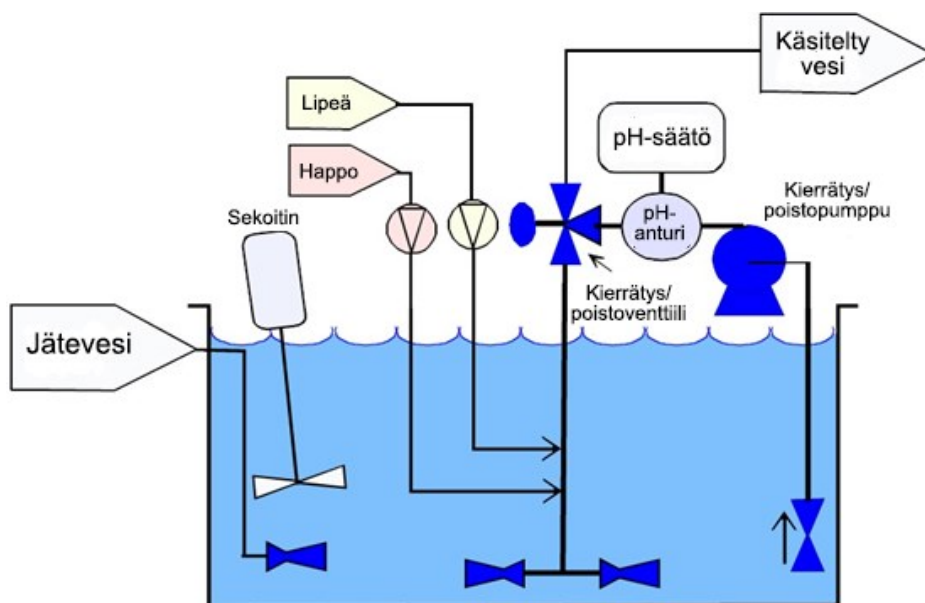
Kuva 3. Yksinkertainen kuvaus jatkuvan virtauksen neutralointijärjestelmästä (8).

Jatkuvalla virtauksella toteutetun neutraloinnin suurimpia etuja ovat sen yksinkertaisuus sekä kyky käsitellä suuria määriä jätevettä. Tämä järjestelmä ei kuitenkaan sovellu prosesseihin, joissa virtauksen määrä vaihtelee ja käsiteltävä jätevesi sisältää vahvoja happoja tai emäksiä. Koska virtaus on jatkuvaa ja säätö tapahtuu vasta virheen ilmetessä, voi poistoaukosta valahtaa viemäriin jätevettä, joka ei ole prosessiarvojen sisällä. Huonolaatuisen jäteveden määrään voidaan vaikuttaa säiliön koolla sekä tekemällä muutoksia lipeän ja hapon pumppujen säätöön. (3, s. 32.) Jos prosessiarvojen ulkopuolella olevan jäteveden päästäminen viemäriin halutaan estää kokonaan, tulee järjestelmässä olla poistoaukon sulkuventtiili, mutta silloin järjestelmä ei enää olisi jatkuvasti virtaava.

2.3.2 Panos-neutralointijärjestelmä

Panos-neutralointijärjestelmä on jatkuvan virtauksen järjestelmään verrattuna hienolaatuisempi. Toimintakuvaukseltaan panos-järjestelmä eroaa kaksosestaan siten, että se valmisteleo panoksen, säätää sen pH:n halutulle tasolle ja vasta sitten ajaa jäteveden viemäriin. Panos-järjestelmässä on muiden komponenttien lisäksi kierrätyspumppu, joka kierrättää jätevettä ja pumppaa valmiin

panoksen pois säiliöstä, kun sen pH-luku on rajojen sisällä ja pinta-anturi ilmoittaa säiliön olevan täynnä (kuva 4).



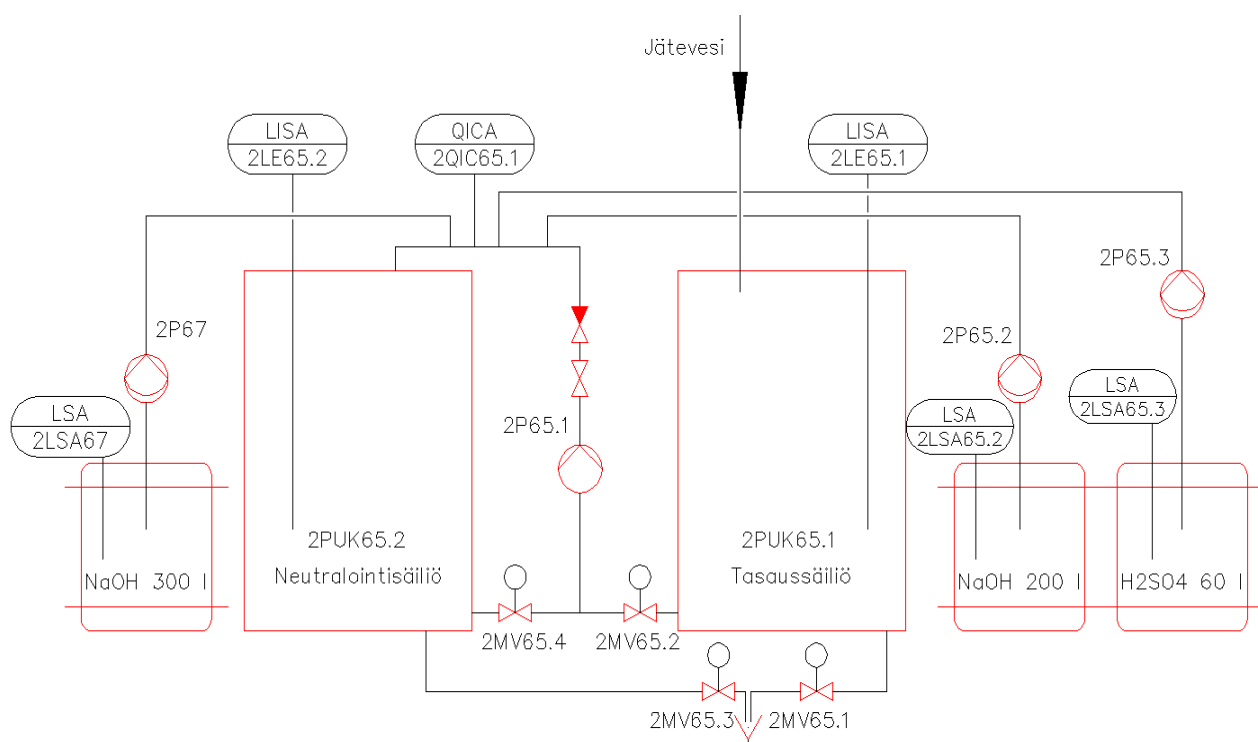
Kuva 4. Panos-neutralointijärjestelmän kuvaus (8).

Neutralointisäiliön annetaan siis aluksi täyttyä ylärajalle, jonka jälkeen panoksen pH säädetään pumpaamalla siihen lipeää tai happoa. Lopuksi seos pumpataan pois säiliöstä. Panos-järjestelmän hyvät ja huonot puolet ovatkin jatkuvan virtauksen järjestelmän peilikuvia. Viemäriin poistettava jätevesi on aina haluttujen rajojen sisällä, joten panos-järjestelmät ovat paljon parempia ratkaisuja sellaisiin laitoksiin, joissa neutraloitavien jätevesien pH voi kokea äkillisiä heilailuksia toiseen ääripäähän. (3, s. 32.) Nämä järjestelmät tulee kuitenkin mitoitaa tarpeeksi suuriksi. Mikäli käsiteltävän jäteveden määrä muuttuu hetkellisesti liian suureksi ja neutralointisäiliö täyttyy, joutuu järjestelmä vuodattamaan ylimenevät vedet käsittelemättöminä suoraan viemäriin.

3 M1-neutralointilaitos

Tässä luvussa kuvataan yksityiskohtaisesti parannettavaa neutralointilaitosta. Laitoksen arkkitehtuuri, laitteisto, neutralointiprosessin ohjauslogiikka ja prosessilaitteet, joita neutralointi palvelee, käydään läpi.

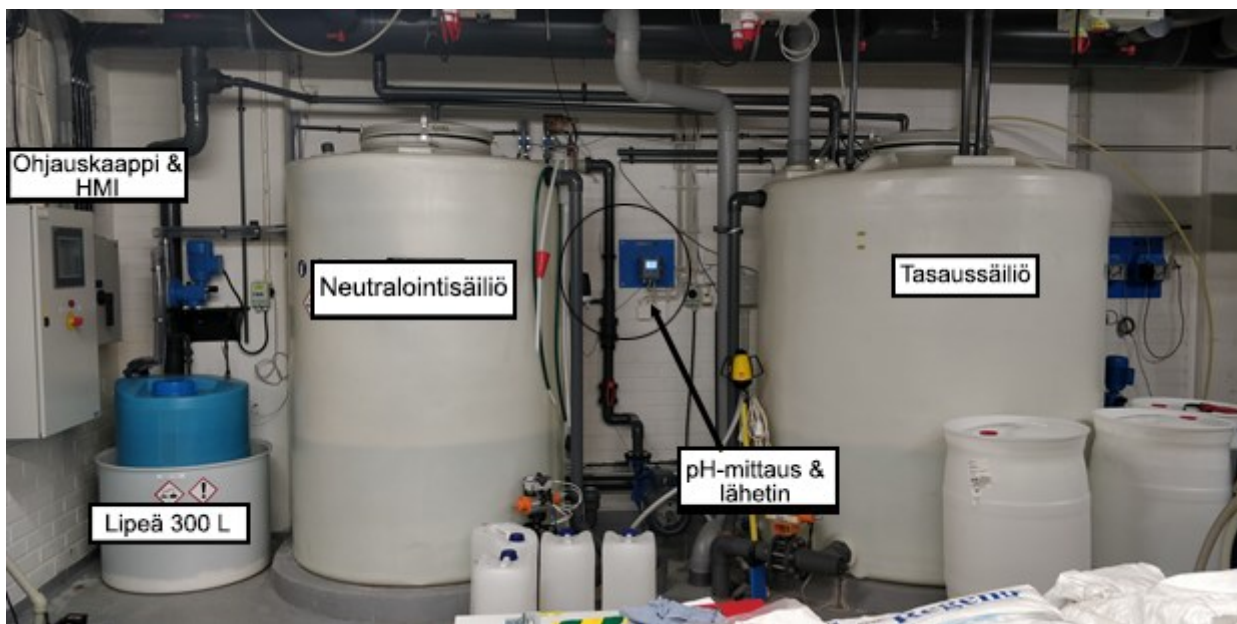
M1-puolen neutralointilaitos on rakennettu vuonna 1997 ja siihen tehtiin mittavat muutostyöt vuonna 2010, missä laitokseen lisättiin komponentteja, pohjapiirustusta muutettiin ja laitoksen automaatiojärjestelmä päivitettiin.



Kuva 5. M1-neutralointilaitoksen yksinkertaistettu PI-kaavio.

Laitos koostuu kahdesta isosta säiliöstä, joita ovat 3 m³ neutralointisäiliö (2PUK65.2), 5 m³ tasaussäiliö (2PUK65.1) ja kolmesta pienestä kemikaalisäiliöstä, 300 l NaOH 10 %, 200 l NaOH 10 %, 60 l H₂SO₄. Lipeää pumpataan neutralointisäiliöön kahdella eri pumpulla: isolla pumpulla (2P67) ja pienellä pumpulla (2P65.2). Happoa varten on yksi pieni pumppu (2P65.3). Neutraloitavat jätevedet kerätään ensin tasaussäiliöön, josta ne siirretään neutralointisäiliöön.

öön siirtopumpulla (2P65.1). Samaa pumppua käytetään neutralointisäiliön sisällön sekoittamiseen, kun tasaussäiliön tyhjennysventtiili (2MV63.2) suljetaan ja neutralointisäiliön kierrätysventtiili (2MV65.4) avataan. Tasaussäiliön ja neutralointisäiliön pinnankorkeutta valvotaan pintamittareilla (2LE65.1 ja 2LE65.2). pH-mittari (2QIC65.1) mittaa neutralointisäiliössä kiertävän jäteveden pH-lukua. Neutraloidut jätevedet tyhjennetään neutralointisäiliöstä tyhjennysventtiilillä (2MV65.3).

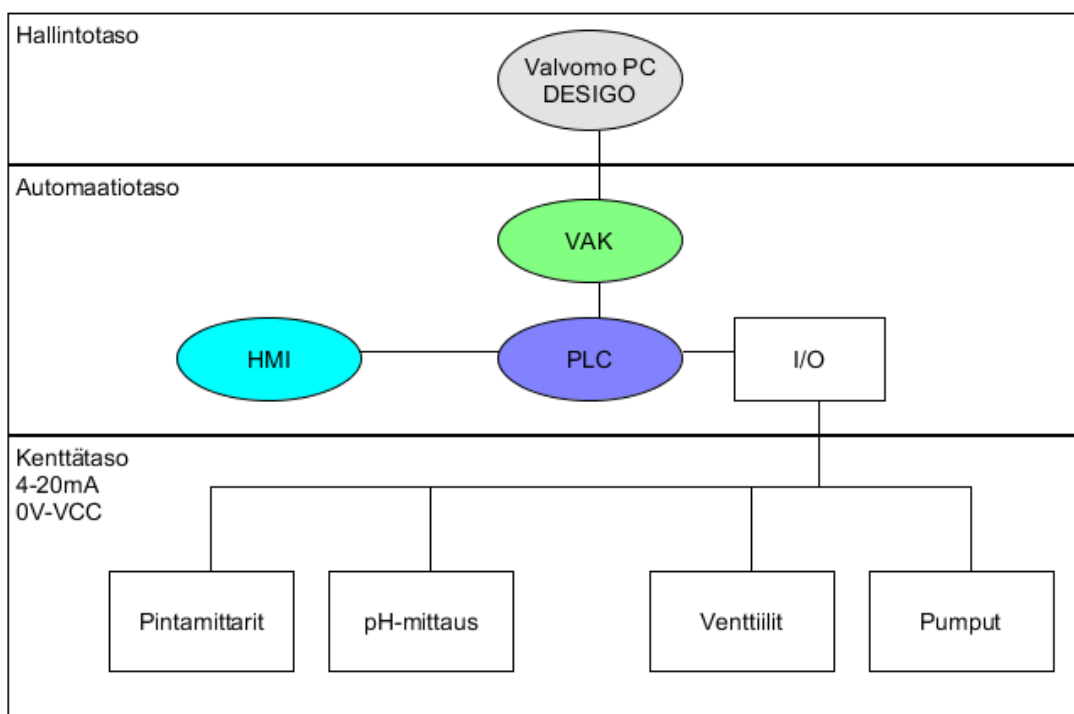


Kuva 6. M1-neutralointilaitos.

Kyseessä on siis luvussa 2.3.2 esitelty panos-järjestelmä. Suurin ero on kuitenkin erillinen tasaussäiliö, johon jätevedet kerätään ennen neutralointia.

3.1 Ohjauslogiikka

Neutralointilaitoksen toimintaa ohjaa Siemensin S7-300-sarjan logiikka, joka koostuu prosessorista, muistikorteista ja I/O -moduuleista. Kuvassa 7 on havainnollistettu järjestelmän arkkitehtuuria.

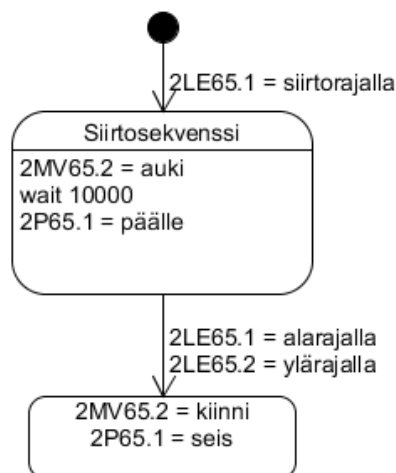


Kuva 7. Neutralointilaitoksen järjestelmäarkkitehtuuri.

Kenttäinstrumentit kommunikoivat PLC:n kanssa jännite- ja virtasignaalien välityksellä. Ohjauskaapin kannessa on Siemensin 10” HMI (human machine interface) -operointipaneeli, joka on liitetty PLC:hen. Laitoksen operointipaneelilta voidaan muokata niitä prosessin arvoja, jotka on tarkoitettu muutettaviksi, kuten säiliöiden ylä- ja alarajoja ja pH-mittauksen raja-arvoja. Micronovan taloautomaatiikkaa valvoo Siemensin Desigo-kiinteistönhallintajärjestelmä, jolla on yhteys neutralointilaitoksen logiikkaan. Micronovan valvomosta voidaan tarkkailla talon muiden automaatiojärjestelmien lisäksi myös neutralointia. Prosessiarvojen muokkaus onnistuu kuitenkin vain laitoksen omalta paneelilta.

Laitoksen automaattinen ohjaus on toteutettu kolmella sekvenssillä, jotka käynnistyvät niiden aloitusehtojen täytyessä.

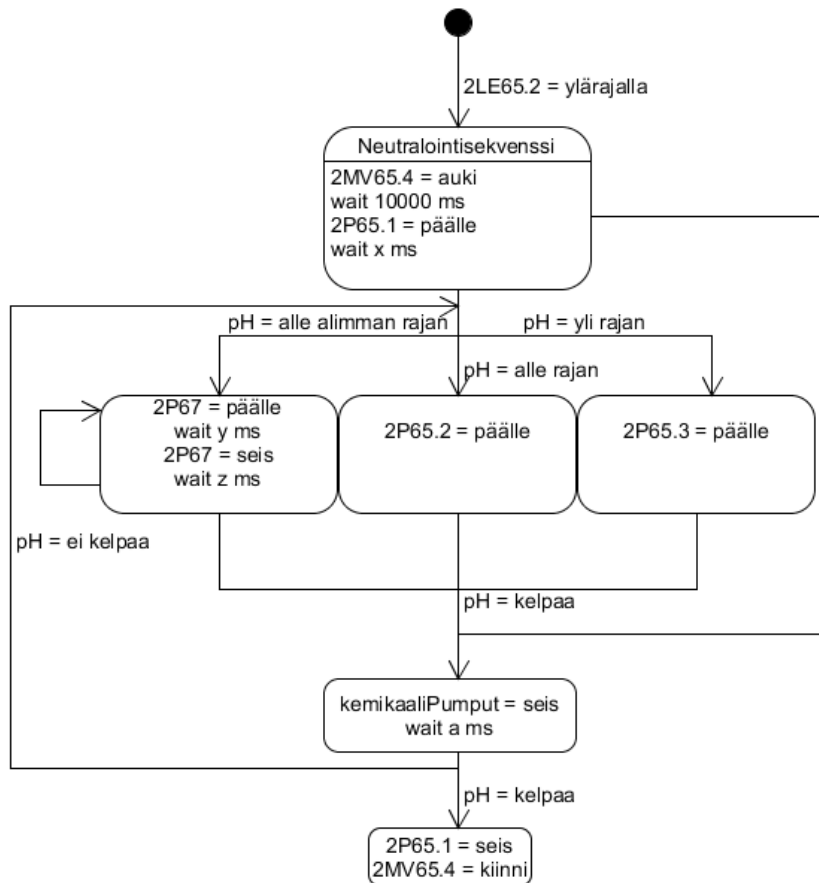
Siirtosekvenssi käynnistyy, kun tasaussäiliön on virrannut tarpeeksi jätevettä ja pintamittari saavuttaa siirtorajan.



Kuva 8. Siirtosekvenssikaavio.

Tasaussäiliön tyhjennysventtiili avautuu, jota seuraa kymmenen sekunnin varo-aika. Siirtopumppu käynnistyy ja pysyy päällä niin kauan, kunnes neutralointisäiliön yläraja tai tasaussäiliön alaraja hälyttää. Siirron päätteeksi ohjelma sulkee tasaussäiliön tyhjennysventtiilin ja sammuttaa siirtopumpun.

Ohjelma siirtyy neutralointisekvenssiin neutralointisäiliön ollessa täynnä. Neutralointisekvenssi voidaan myös käynnistää manuaalisesti operointipaneelilta.



Kuva 9. Neutralointisekvenssikaavio.

Neutralointi alkaa neutralointisäiliön kierrätysventtiilin avaamisella ja kymmenen sekunnin varoajalla. Tämän jälkeen siirtopumppu kierrättää jätevettä neutralointisäiliössä käyttäjän määrittämän ajan verran. Mikäli pH on alle alimman rajan, aktivoituu iso lipeäpumppu, jota pidetään päällä ja pois päältä käyttäjän määrittämien ajanjaksojen verran. pH:n ollessa alle rajan, pieni lipeäpumppu käynnistyy. Jos pH on yli rajan, happopumppu ohjataan päälle. Kun jäteveden pH saavuttaa arvon ala- ja ylärajojen välissä, ohjataan kemikaalipumput seis ja odotetaan jälleen käyttäjän määrittämän aikajakson verran. Mikäli pH siirtyy pois halutulta alueelta kierrätyksen aikana, ohjelma peruuttaa takaisin ja valitsee käynnistettävän pumpun pH:n perusteella. Jos pH kelpaa, siirtopumppu sammuu ja kierrätysventtiili sulkeutuu. Tämän jälkeen siirrytään tyhjennyssekvenssiin, jossa neutralointisäiliön tyhjennysventtiili avautuu. Tyhjennysventtiili sulkeutuu neutralointisäiliön pinnan saavuttaessa alarajan.

3.2 Tärkeimmät komponentit

Neutralointisäiliö

Laitoksen tärkein prosessiarvo eli pH-mittaus otetaan neutralointisäiliön kierrosta. Ennen laitoksen uudistusta neutralointisäiliössä oli erillinen sekoitin, joka kuitenkin todettiin riittämättömäksi tankin suuren koon vuoksi. Tämä korvattiin muuttamalla putkitusta siten, että tehokas siirtopumppu pystyy säiliöiden välisen nesteen siirtämisen lisäksi myös kierrättämään neutralointisäiliön sisältöä. Tehokas sekoittaminen on tärkeä osa laitoksen toimintaa, sillä se kiihdyttää neutraloinnin happo-emäsreaktiota ja sekoittaa jätevedet mahdollisimman nopeasti homogeenisiksi. Nopeampi reaktio tarkoittaa pienempää virhettä automaatiolle syötettävän prosessiarvon ja säiliön todellisen pH:n välillä.

Lipeä- ja happolinja syöttävät suoraan neutralointisäiliön kierrätyslinjaan, mutta kuitenkin vasta pH-mittauksen jälkeen. Tällä hetkellä neutralointisäiliön säätö on toteutettu siten, että lisättävälle lipeälle tai hapolle jää tilaa 0,05 m³. Säiliössä on neutraloinnin tapahtuessa aina miltei 3000 litraa jätevettä, jonka siirtopumppu pystyy kierrättämään noin kerran viidessä minuutissa.

Pumput ja pH-mittaus

Annostelupumppuina toimivat Seran R409.2-sarjan kalvopumput. Kalvopumppu soveltuu korkean viskositeetin väliaineiden annosteluun, ja sen toimintaperiaate on hyvin samanlainen kuin männällisen polttomoottorin. Moottoroitu työntötankopuskee muovista kalvoa edestakaisin pumpaten väliainetta. Kammion tulo- ja lähtöporteissa on läppäventtiilit, jotka ohjaavat väliaineen kulkusuuntaa.

Pumpuissa on mekaaninen iskunpituuden säätö, jolla kontrolloidaan väliaineen virtaamaa, eikä sitä voida ohjata esimerkiksi virtasignaalin avulla.

pH-mittaus muodostuu LZX 472/EV -lasielektrodista ja SC 200 -lähettimestä. Lasielektrodi mittaa kierrossa olevan väliaineen vetyionien aktiivisuutta potentiaalierona ja antaa virtasignaalin (4-20mA) lähettimelle. SC 200 ilmoittaa proses-

siarvon (pH) elektrodilta tulleen virtasignaalin mukaan ja lähettää sen eteenpäin. Lähettimellä on 2 analogista lähtöä, jotka voidaan vetää raakana ilman muutoksia suoraan logiikalle tai taajuusmuuntajalle. Molempiin lähtösignaaleihin (4-20mA) voidaan myös asettaa lineaarinen offset, tai koko signaali voidaan määrittellä mielivaltaisesti. Tämä mahdollistaa esimerkiksi taajuusmuuntajan ohjauksen suoraan lähettimestä ilman erillistä parametrisointia.

3.3 Neutraloitavat jätevedet

Neutralointiprosessin tehtävä on palvella Micronovan puhdistiloissa ja teknisissä tiloissa sijaitsevia prosessilaitteita. Neutralointilaitoksen toiminnan ja mitoittamisen tulisi ainakin osittain perustua siihen, millä frekvenssillä prosessilaitteet käyvät ja kuinka usein niiden jätevedet vaativat neutralointia. Tarkasteluun tulee siis ottaa prosessilaitteissa käytettävien kemikaalien ominaisuudet ja määrät.

Märkäasemat

Niin kutsutut märkäasemat ovat prosessilaitteita, joissa puhdistilan operaattorit etsaavat tai puhdistavat piikiekkoja. Märkäasemissa on useita altaita, joissa voi olla puhdistamiseen tai etsaamiseen tarkoitettuja kemikaaleja ja ultrapuhdasta vettä (DI-vesi). Pesun tai etsaamisen aikana piikiekkot upotetaan altaan liuokseen ennalta määrätyksi ajaksi. Märkäasemat ja niissä tehdyt piikiekkojen prosessoinnit ovat pääasiallinen syy neutraloinnin tarpeelle mikro- ja nanovalmistuksessa.

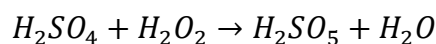
RCA-pesu

RCA-pesu on kaksiosainen piikiekkojen puhdistusvaihe. Ensimmäisessä eli SC-1 (standard clean) -vaiheessa kiekon pinnalta poistetaan oksidikalvo ja orgaaniset aineet. Pesussa käytetään emäksistä liuosta, joka sisältää ammoniumhydroksidia (NH_4OH), vetyperoksidia (H_2O_2) ja DI-vettä seossuhteella 1:1:5. Pesun jälkeen valmistettu liuos tyhjennetään heti käytön jälkeen neutralointiin.

SC-2 -vaiheessa kiekon pinnalta poistetaan metallikontaminaatio. Pesuun käytetty liuos on tällä kertaa hapan, ja se koostuu vetykloridista (HCl), vetyperoksidista ja DI-vedestä seossuhteella 1:1:5. Myös SC-2 -vaiheessa valmistettu liuos tyhjenetään neutralointiin pesun jälkeen.

Piranha-pesu

Piranha-pesua käytetään pääsääntöisesti valomaskin jäänteiden poistamiseen. Siinä käytettävät kemikaalit on konsentroitunut rikkihappo (H_2SO_4) ja 30 % vetyperoksidi (H_2O_2) seossuhteella 3:1–7:1. Niiden välinen reaktio muodostaa peroksi-rikkihappoa (H_2SO_5) ja vettä.



8

Pesun jälkeen vetyperoksidi haihtuu seoksesta, ja rikkihappo jää odottamaan uutta käyttökertaa. Kun pesun teho heikentyy tai on syytä epäillä, että allas on kontaminoitunut, täytyy rikkihappo ohjata neutralointiin altaan pesua tai kemikaalin vaihtoa varten. Piranha-liuoksen tyhjentäminen neutralointiin on suurin yksittäinen neutraloitavien jätevesien happamuutta nostava tekijä.

Märkäetsaus

Etsaus on syövyttämistä, jossa tehdään koloja kohdemateriaaliin tai poistetaan kerroksia piikiekon pinnalta. Eniten märkäetsaamiseen käytettävistä kemikaaleista neutralointiin vaikuttaa fosforihappo, jota käytetään alumiinin etsaamiseen.

Muut jätevedet

Muita neutralointiin meneviä jätevesiä ovat scrubbereiden jätevesi, RO-käntoisosmoosilaitteen rejektivedet ja talon viemäriverdet. Scrubber-järjestelmät poistavat puhdistilalaitteiden päästökaasuista haitallisia partikkeleita. Scrubbe-

rit käyttävät pesuliuoksessaan lisäaineena lipeää, eli niiden jätevesi on emäksistä. RO-laitteen rejektiveden ja viemäri-vesien tarkoitus on toimia puskuriliuoksina.

Märkäasemien putsaamiseen käytetty DI-vesi menee myös neutralointiin, mikäli putsattava allas on putkitettu niin. Ultrapuhdas vesi on lähes ionivapaata, eikä se vaikuta liuoksen happamuuteen. Neutralointilaitoksen säiliöt eivät kuitenkaan ole ilmatiiviitä, mikä johtaa siihen, että DI-vesi imee ilmasta hiilidioksidia ja sen pH laskee. DI-vedessä olevien ionien määrä on myös niin matala, että pH-mittauksen tarkkuus kärsii, mikäli elektrodi saa hetkellisesti suuren määrän DI-vettä käsiteltäväksi (10). Puskuriliuosten tehtävänä on pH-muutoksien hidastamisen lisäksi nostaa jäteveden ionipitoisuutta, jotta pH-mittaus ei häiriintyisi.

4 Neutralointilaitoksen kehittäminen

Neutralointilaitoksessa kehitettävät osuudet olivat sen rajallinen kapasiteetti, sekä hidas neutralointiprosessi. Aluksi perehdyttiin siihen, mistä ongelmat olivat lähtöisin, jonka jälkeen aloitettiin suunnittelemaan ehdotuksia niiden korjaimiseksi. Neutraloinnin kemian ja käsiteltävien aineiden ominaisuuksien selvittäminen teoriaosuudessa sekä prosessin nykyiseen toimintaan tarkasti perehtyminen antoivat pohjan ratkaisujen kehittämiseksi. Erityisesti neutralointiprosessin nopeuden kasvattaminen vaati prosessissa tapahtuvien kemiallisten reaktioiden ymmärtämistä, mikäli ohjauslogiikkaa haluttaisiin parantaa.

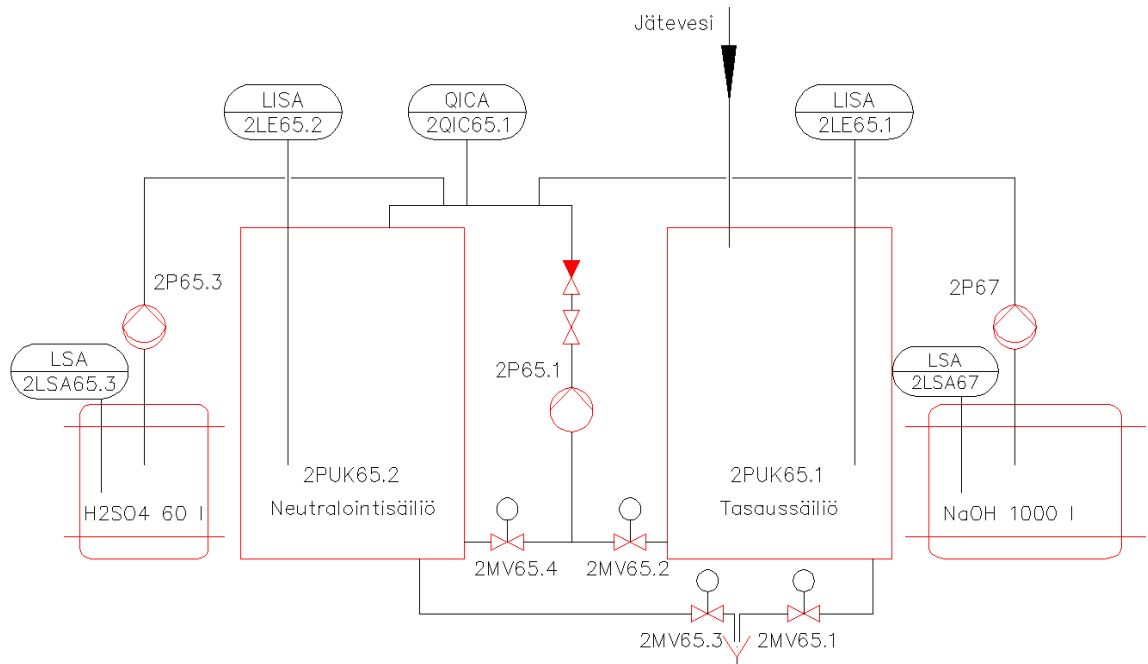
4.1 Kapasiteetin kasvattaminen

Neutralointilaitoksen isoin ongelmakohta on sen rajallinen kyky käsitellä suuria kokonaismääriä märkäasemista neutralointiin kuljetettavia happoja. Kun operaattorilla tai märkäaseman huoltohenkilöllä on tarve poistaa märkäaseman altaassa oleva fosfori- tai rikkihappo neutralointiin, tulee hänen sitä ennen konsultoida Micronovan päivystäjää tai vesilaitoksen huoltovastaavaa. Tämä tehdään sen takia, että neutraloitavan jäteveden pH laskee huomattavasti, kun siihen lasketaan kymmeniä litroja happoa. Mikäli neutralointilaitoksen lipeäsäiliöt ovat alle neljänneksen, suurien määrien neutralointi ei varmuudella onnistu, ja koko laitos voi jumittua. Puhdastilassa työskennellään myöhäisiltan saakka, joskus myös viikonloppuisin, mutta huoltohenkilökunta on paikalla vain arkipäivisin.

Neutraloinnin tulisi palvella prosessilaitteita ja niiden käyttäjiä, ei toisinpäin. Happojen neutraloimisen kasvanut tarve voi aiheuttaa katkoja kiekkoprosessinissa ja huomattavan määrän ylimääräistä työtä neutralointilaitoksen huoltovastaavalle, jonka tehtävä on täyttää lipeäsäiliöitä tarpeen mukaan.

Tarkastellaan neutralointilaitoksen käytettävissä olevan lipeän määrän kasvattamista. Tällä hetkellä laitos ottaa miltei kaiken käyttämänsä lipeän 300 litran NaOH-säiliöstä. Laitos ei pääse hyödyntämään 200 litran säiliötä juuri ollenkaan ohjausteknisistä syistä. Tästä on lisää luvussa 4.2. Neutralointilaitos sijaitsee tilassa, jossa on rajallinen määrä pinta-alaa eikä säiliön kokoa voida kasvattaa

loputtomasti. Liian suuri koko vaikeuttaa myös säiliön täyttämistä tai vaihtamista. Kuvassa 6 isompi lipeäsäiliö on sijoitettu laitoksen vasemmalle puolelle neutralointisäiliön ja ohjauskaapin väliin. Poistetaan pienempi 200 litran lipeäsäiliö ja pumppu käytöstä ja siirretään rikkihapposäiliö laitoksen vasemmalle puolelle, jossa on vähiten tilaa. Näin saadaan vapautettua tilaa laitoksen oikealle puolelle, johon voidaan sijoittaa uusi iso säiliö ja sen pumppu.



Kuva 10. Tilatehokkaampi layout.

Lipeäsäiliöiden täyttö tapahtuu tällä hetkellä siten, että niihin pumpataan sähkötoimisella tynnyripumpulla 50 % lipeää pienistä 37 litran kanistereista, jonka jälkeen vettä lisätään siten, että lipeän massaosuus säiliössä on 10 %. Täyttämisen nopeuttamisen ja turvallisuuden lisäämisen kannalta olisi järkevää, että pienien kanistereiden ja veden kanssa työskentelyn sijaan tyhjentyneen lipeäsäiliön voisi nopeasti vaihtaa uuteen.



Kuva 11. IBC-kontit ovat teollisuuskäyttöön tarkoitettuja häkkillisiä säiliöitä.

Kuvassa 11 esitetty IBC-säiliö olisi oiva vaihtoehto pienille 37 l kanistereille, mikäli täyttö voitaisiin suorittaa vaihtamalla uusi kontti vanhan tilalle. Kemiallisten aineiden toimittajat kuitenkin tarjoavat lipeää vain 25–50 % massaosuudella IBC-konteissa.

4.1.1 Lipeän konsentraation nostaminen

Neutralointilaitoksen käytössä olevan lipeän määrän kasvattamisen lisäksi sen konsentraation nostaminen lisäisi laitoksen kapasiteettia. Luvussa 2.1 käsiteltiin happo-emäsreaktiota ja todettiin, että neutraloitumisreaktiossa hapen aine luovuttaa vetyionin emäksiselle aineelle. Koska rikkihappo on diproottinen happo, yksi mooli rikkihappoa vaatii kaksi moolia natriumhydroksidia neutraloituakseen. Tällä hetkellä laitoksessa käytetään 10 % lipeää, mikä tarkoittaa sitä, että 10 % liuoksen painosta on natriumhydroksidia. Mikäli laitoksessa käytettäisiin 50 % lipeää, nousisi lipeän tehokkuus noin seitsenkertaisesti. Tämä voidaan todentaa selvittämällä 10 % ja 50 % liuosten konsentraatio, kun niiden tiheydet tunnetaan.

$$NaOH \text{ massa} = \text{tilavuus} * \text{tiheys} * \left(0,01 * \frac{w}{w}\right) \quad 9$$

Kaavassa 9, natriumhydroksidin massa liuoksessa on tilavuuden, tiheyden ja massaosuuden tulo. 50 % massaosuus w/w tarkoittaa sitä, että 100 grammassa liuosta on 50 grammaa ilmoitettua ainetta (11). Kun natriumhydroksidin massa liuoksessa tunnetaan, voidaan sen konsentraatio laskea.

$$M = \frac{m}{u} \quad 10$$

M on konsentraatio (mol/l)
m on natriumhydroksidin massa liuoksessa
u on natriumhydroksidin atomimassa.

NaOH atomimassa on 39,997 g/mol (12). 50 % lipeäliuoksen tiheys on 20 celsiusasteessa 1,52 g/ml (11). Kun liuosta on litra, saadaan sen konsentraatioksi noin 19 M. Toistetaan sama 10 % lipeäliuokselle, jonka tiheys samassa lämpötilassa on 1,1 g/ml (11) ja saadaan tulos 2,75 M. NaOH 50 % on siis miltei seitsemän kertaa tehokkaampaa happojen neutraloinnissa kuin NaOH 10 %.

Mikäli korkeamman konsentraation lipeää halutaan käyttää, tulee huomioon ottaa sen asettamat vaatimukset neutralointilaitoksen komponenteille. Tällä hetkellä käytössä olevat Seran pumput kykenevät pumppaamaan väliaineita, joiden viskositeetti on < 100 cP (senttipiisi) (13). Tarkastellaan natriumhydroksidiliuoksen ominaisuuksia 20 celsiusasteessa taulukosta 2.

Taulukko 2. Eri vahvuisten NaOH -liuosten viskositeetti ja jäätymispiste 20 celsiusasteessa (11).

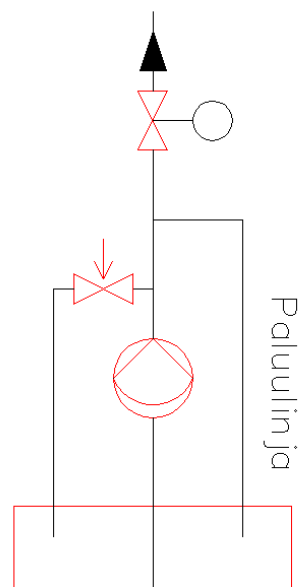
% NaOH	Viskositeetti	Jäätymispiste
10 %	1,7 cP	-13,9 °C
20 %	4,5 cP	-25 °C
30 %	13 cP	2,22 °C
40 %	39 cP	15 °C
50 %	78 cP	11,1 °C

50 % lipeäliuoksen viskositeetti on siis 78 cP. Nykyiset pumput kykenevät viskositeetin puolesta pumppaamaan 50 % lipeää.

4.1.2 Kiteytymisen estäminen

Viskositeettiä suuremman ongelman väliaineiden kuljettamisessa ja varastoinnissa muodostavat sellaiset aineet, jotka voivat kiteytyä tai polymerisoitua. NaOH-liuos on kiteytyvä aine. Kiteytyminen tarkoittaa sitä, että liuokseen sekoitettu kemiallinen aine saostuu kiinteään muotoon presipitaatiksi (11). Kun lipeäliuoksessa ollut vesi haihtuu pois, presipitaatti eli kiteytynyt NaOH voi ajan kanssa kerääntyä säiliöihin, putkistoon tai itse pumppuihin aiheuttaen tukkeumia. M1-neutralointilaitoksella tehty aikaisempi kokeilu 50 % lipeän kanssa oli johtanut nykyisten putkien ja pumppujen kanssa ongelmiin kiteytymisen vuoksi ja esti vahvemman seoksen käyttämisen kokonaan. Putkien ja pumppujen liittimissä on aina pieniä koloja ja hiusverisuonia muistuttavia railoja, joihin väliainetta jää pumppauksen jälkeen. Näihin koloihin kerääntynyt NaOH voi olla massaosuudeltaan niin suurta, että se kiteytyy normaalissa sisälämpötilassa. Yksi tapa estää kiteytymistä on rakentaa kemikaalisäiliöön ja -linjaan kierrätysjärjestelmä (kuva 12).

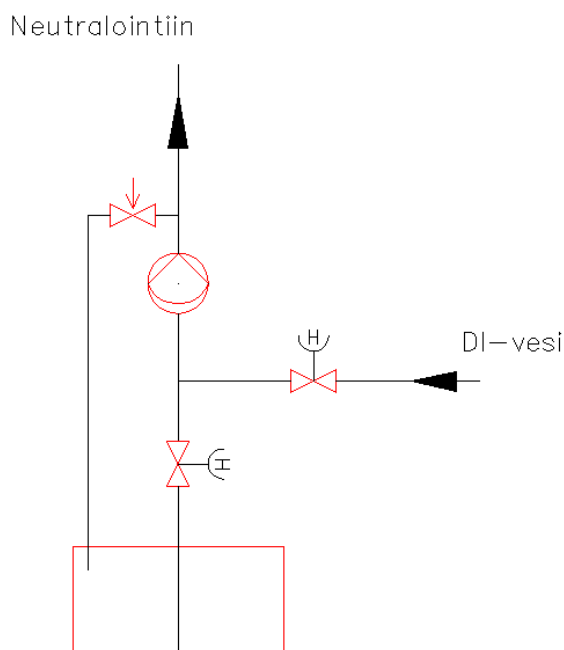
Neutralointiin



Kuva 12. Kierron PI-kaavio.

Neutralointilaitoksen lipeäpumpput käyvät vain silloin, kun niille on tarvetta. Suurimman osan ajasta pumppu seisoo paikoillaan ja sen käytössä saattaa olla päivienkin väli. Jatkuva tai PLC:n avulla toteutettu ajoittainen kierto estäisi lipeän kiteytymisen pumppuun, varsinkin sen lähtöporttiin. Tällaisessa ratkaisussa anostelupumpun valinnassa tulee ottaa huomioon, onko pumppu suunniteltu käymään jatkuvasti ja kuinka paljon ylimääräiset käynnistykset vaikuttavat sen huoltotarpeisiin ja käyttöikään. Neutralointisäiliöön vievää linjaa ei ole myöskään mahdollista sisällyttää kiertoon, ellei sen rinnalle tehdä erillistä paluulinjaa.

Pumpun ja lipeälinjan huuhtelua varten voidaan menetellä samalla tavalla kuin kiertoratkaisussa.



Kuva 13. Huuhtelun PI-kaavio.

Huoltohenkilö voisi määrättyinä ajankohtina avata vesilinjan, sulkea tynnyrin lipeälinjan ja ajaa pumppua manuaalisesti pienen hetken. Tämä olisi nopea huoltotoimenpide, joka ei vaadi automaattiventtiileitä ja päivityksiä neutralointilaitok-

sen logiikkaan. Väliaikainen veden pumppaaminen neutralointisäiliöön ei aiheuta ongelmia prosessissa, eikä lipeälinjaan jäänyt lipeä kykene muuttamaan neutralointisäiliön happamuutta merkittävästi.

Sulanapitojärjestelmä

Yleensä kylmissä oloissa säilytettävien aineiden lämpimänä pitämiseen tarkoitettut sulanapitojärjestelmät sopivat myös lipeäliuoksen lämpötilan säätelyyn. Putkiston ympärille kiinnitetään lämpönauhaa, joka pitää sen sisällä virtaavan väliaineen halutussa lämpötilassa (kuva 14).



Kuva 14. Lämpökaapeli lämmittää putken lisäksi myös linjassa olevaa venttiiliä.

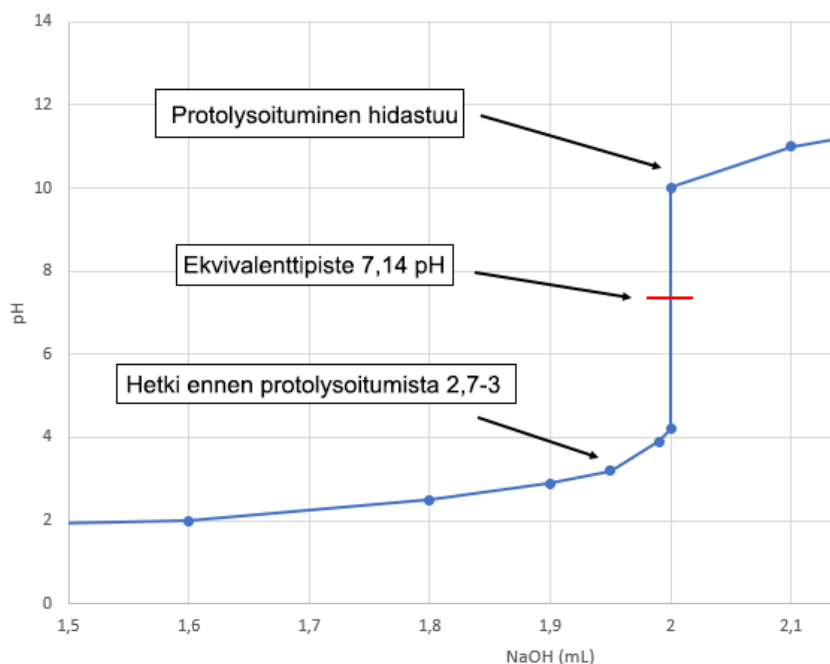
Putkistoon ja erityisesti pumpun lähtöporttiin jääneen lipeäliuoksen kiteytymistä voidaan estää nostamalla lämpötilaa. Jäännökset voivat kuitenkin olla paikoitellen niin pieniä, että edes kohotettu lämpötila ei voi estää niiden kiteytymistä. Vaikka 50 % lipeä ei jäädy 20 celsiusasteen toimitiloissa, se voi suurissakin määrissä muodostaa kiteytymiä sen varastoinnissa käytettävään säiliöön (11). Säiliön lämmitys voidaan toteuttaa kiertämällä sen ympärille lämpökaapelia tai rakentamalla vastuksilla lämmitetty kaksoisvaippa, joka toimii lämmittimen lisäksi valuma-altaana.

4.2 Ohjauslogiikka ja lipeän annostelun säätö

Toinen kehittämisen kohde neutralointilaitoksen toiminnassa on itse neutraloinnin nopeuttaminen. Koska neutralointilaitoksen tulovirtaama vaihtelee, on täysin mahdollista, että tasaussäiliö voi äkillisesti täytyä neutraloinnin ollessa vielä kesken neutralointisäiliössä. Suurimman osan ajasta laitos käsittelee jätevettä, joka koostuu DI-vesilaitoksen rejektivedestä, Micronovan yleisistä jätevesistä ja RCA-pesujen heikoista happo- ja emäsluoksista. Näiden jätevesien yhdistelty panos on yleensä pH-rajojen sisällä, ja laitos vetää ne suoraan viemäriin. Neutralointilaitosta tulisi parantaa siten, että se selviäisi skenaariosta, jossa neutralointisäiliössä on käsiteltävänä erittäin hapan panos ($\text{pH} < 2$) ja samanaikaisesti tasaussäiliö täyttyy äkillisen käyttöpiikin seurauksena ja vuodattaa yli menevät jätevedet viemäriin. Laitoksen ylikuormittumisen estämisellä voitaisiin varmistua siitä, että myös kuormittavissa tilanteissa kaikki jätevedet olisivat HSY:n ilmoittamien raja-arvojen sisällä.

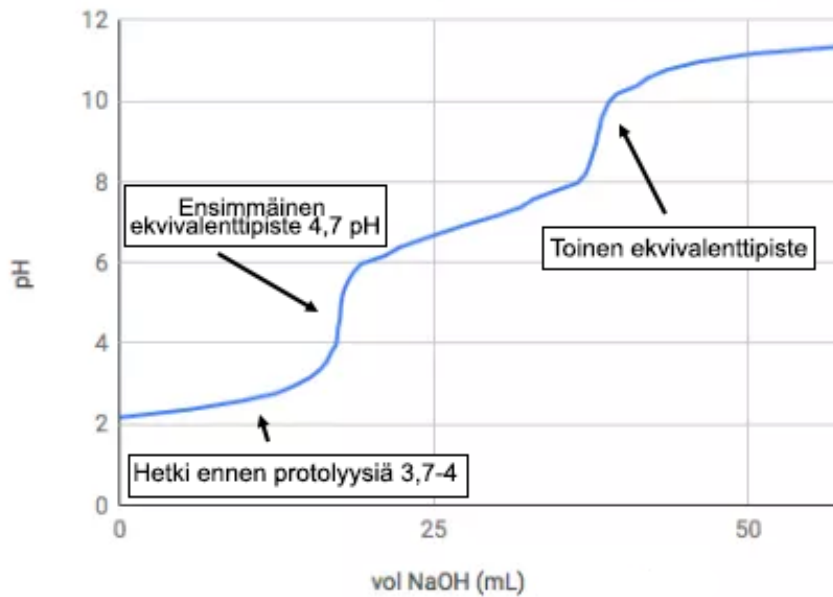
4.2.1 Ongelmat lipeän annostelun säädössä

Nykyinen lipeän annostelu neutralointisäiliöön on toteutettu kahdella eri pumppulla, joiden väliltä PLC valitsee sille asetettujen prosessiarvojen (pH) mukaan. Pientä pumppua käytetään alemmalla rajalla ja isoa pumppua alimmalla rajalla. Kun laitoksen toimintaa tarkastellaan sen neutraloidessa panosta, jossa on paljon rikkihappoa ($\text{pH} < 2$), huomataan, että iso pumppu nostaa panoksen pH:n 2,7–2,8, jonka jälkeen mittaus ampuu välittömästi yli pH:n alarajan ja pumppu sammuu. Tässä tapauksessa neutralointisäiliön pH:n käytös muistuttaa laboratorio-olosuhteissa tuotettua rikkihapon titrauskäyrää.



Kuva 15. Rikkihapon titrauskäyrä ja ekvivalenttipiste (14).

Kuvan 15 mukaisesti, kun rikkihappoliuoksen pH saavuttaa 2,7–3 alueen, alkaa rikkihapon protolysoituminen kiihtyä hyvin pienillä määrillä lisättyä lipeää. Alkuperäinen ajatus lipeän annostelulogiikassa on ollut se, että iso pumppu hoitaa annostelun, kun pH on todella matala ja pieni pumppu ottaa vastuun, kun pH lähestyy alarajaa (5,5–6), mutta nyt pieni pumppu ei ota vastuuta missään vaiheessa. Ongelma voitaisiin yrittää kiertää asettamalla pienemmän pumpun käynnistysraja pH-arvojen 2,4–2,6 välille, mutta tämä ratkaisu toimisi vain sellaisissa tilanteissa, joissa suurin pH:ta laskeva tekijä olisi rikkihappo. Mikäli neutralointisäiliössä olisi rikkihapon sijasta suuri määrä fosforihappoa, pieni pumppu käynnistyisi liian aikaisin ja neutraloinnin kesto kasvaisi. Kuvasta 16 nähdään, kuinka paljon myöhemmin fosforihappo protolysoituu ensimmäisen kerran.



Kuva 16. Fosforihappo protolysoituu vasta 3,7–4 alueella (14).

Koska neutralointisäiliössä olevien happojen ja puskuriliuosten määrät ja vahvuudet eivät koskaan tule olemaan samat, on nykyistä kahden pumpun järjestelmää mahdotonta saada toimimaan juuri sillä tavalla, miten sen suunnittelija on alun perin ajatellut. Pumpuille tarvitaan säädin tai tarvitaan säädin, joka ohjaa pumpun annostelua suoraan tai taajuusmuuntajan avulla.

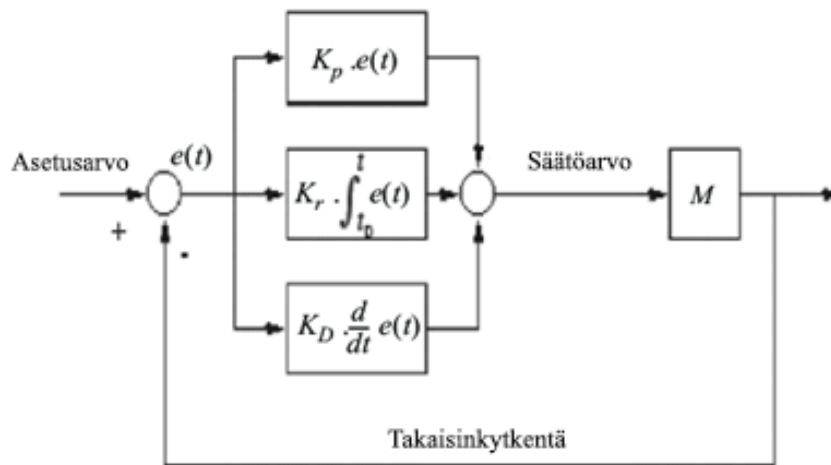
4.2.2 Annostelun säädöstä

Prosessisuureiden säätämiseen käytettävät menetelmät voidaan jakaa avoimen silmukan säätöön (engl. open loop control), takaisin kytkettyyn säätöön (engl. feedback loop control) ja myötäkytkettyyn säätöön (engl. feedforward control). M1 neutralointilaitoksen nykyinen ohjaus, jossa pumput käyvät määrätyn ajan ja lopettavat, kun pH saapuu alarajalle, on avoimen silmukan systeemi. Avoimen silmukan systeemeissä ei ole säätötekniikalle olennaista takaisinkytkentää, jolla prosessia voitaisiin säätää. Tällainen lähestymistapa pH:n säätämiseen toimii silloin, kun tavoiteltu arvo ei ole kovin tarkkaan määritetty.

Prosessien säätötekniikka perustuu mittauksen takaisinkytkentään. Tällaisella systeemillä pumpua voidaan säätää siten, että se reagoi neutraloitavien jätevesien happamuuteen nopeuttamalla ja hidastamalla tahtia silloin, kun tarve vaatii. Tällaisella säätösysteemillä neutralointiprosessin nopeutta ja tarkkuutta voidaan kasvattaa.

PID-säädin

PID-säädin eli proportional integral derivative -säädin on yksinkertainen ja yleisimmin käytetty säätömetodi. Se käyttää takaisinkytkentää ja seuraa säätimen asetusarvon ja prosessin mittauksen erosuuretta. PID-säätimen toiminta perustuu suhdeosaan (P), integroivaan osaan (I) ja derivoivaan osaan (D). P-osa mittaa nykyistä virhettä erosuureeseen, I-osa integroi erosuuretta ajassa ja D-osa pyrkii ennustamaan prosessin tulevia poikkeamia tarkastelemalla erosuureen e muutosnopeutta. Näiden kolmen painotettua summaa käytetään prosessin säätämiseen. (15.)



Kuva 17. PID-säätimen rakenne.

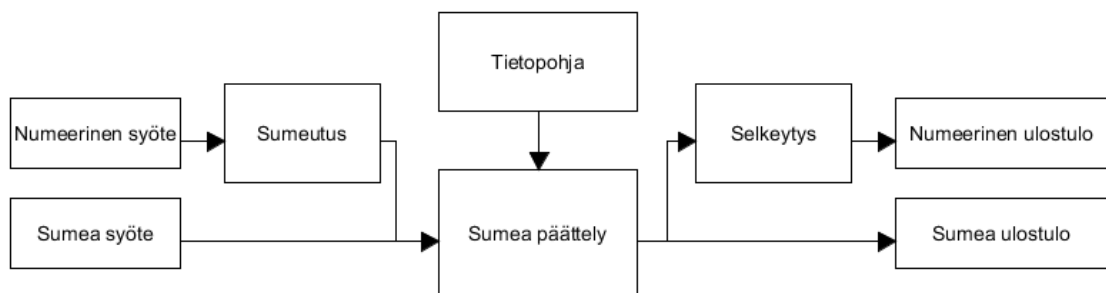
Mikäli säädettävän prosessin käyttäytymistä ei tunneta, on PID-säädin ja sen viittäminen yksi paremmista vaihtoehdoista.

PID-säädin toimii lineaarisesti suhteessa erosuureeseen. Tämä tarkoittaa sitä, että neutralointilaitoksen kaltaisissa järjestelmissä, joissa prosessi toimii epälineaarisesti (S-käyrät), ei normaali PID-säädin toimi hyvin. Hapojen erilainen protolysoituminen voi aiheuttaa tilanteita, joissa ohjauksen pitäisi hidastaa todella nopeasti, vaikka prosessisuure ei ole vielä lähelläkään asetusarvoa. (16, s. 97–107.)

Sumea säädin

Sumea säädin (engl. fuzzy control) on säädin, jota voidaan käyttää monimutkaisten tai esimerkiksi epälineaaristen prosessien säätämiseen. Prosessin parissa työskentelevän ihmisen tieto sen käytöksestä ja siihen liittyvistä ongelmista voidaan sumean logiikan avulla valjastaa säätömenetelmäksi, joka on käyttökelpoinen sellaisessa prosesseissa, joissa perinteiset säätimet olisivat ongelmissa. (17, s. 23–24.)

Sumea säädin on oman prosessinsa asiantuntija. Se sisältää tietämystä ohjattavasta kohteesta ja tekee ohjauspäätöksiä tämän tiedon ja mittausten perusteella. Sumea säädin koostuu sumeutuksesta, sumeasta päättelylogiikasta, tietopohjasta ja selkeytyksestä (kuva 18).



Kuva 18. Tyypillinen sumean säätimen rakenne.

Sumeassa säädössä numeeriset syötteet, jotka kuvaavat järjestelmän tilaa, sumutetaan lingvistisiksi muuttujiksi. Käytännössä tämä tarkoittaa tiettyjen arvojen sisällä olevan raakadatan niputtamista sanalliseksi ohjenuoraksi, joka kertoo prosessin tilasta. Olkoon ”happamuus” lingvistinen muuttuja ja sen arvot ”todella

matala”, ”matala”, ”rikkihapon protolyysi” ja ”fosforihapon protolyysi”. pH-lähettimeistä saatu arvo 2,5 voitaisiin sijoittaa lingvistisiin arvoihin ”matala” ja ”rikkihapon protolyysi”. Tämän lingvistisen muuttujan avulla suoritetaan sumea päätely, jossa sumea logiikka käyttää prosessista kerättyä tietopohjaa ulostulon määrittämiseen. Tietopohja sisältää tiedon ja kokemuksen prosessista. Käytännössä se on kokoelma ehtolausekkeita. (17, s. 24.)

Taulukko 3. Esimerkki sumean säätimen tietopohjasta.

Happamuus (pH)	Pumpun nopeus	Ohjauksen muutos
Todella matala	Nopea	OK
Matala	Nopea	Hidasta
Rikkihapon protolyysi	Normaali	Hidasta nopeasti
Fosforihapon protolyysi	Todella hidasa	Nopeuta

Mikäli ohjattavia komponentteja voidaan ohjata lingvistisillä muuttujalla ”ohjauksen muutos” selkeytykselle ei ole tarvetta. Tarvittaessa numeerinen ulostulo saadaan selkeyttämällä lingvistinen muuttuja.

Sumea säätö soveltuu hyvin sellaisiin prosesseihin, joissa on tarvetta käsitellä epätäydellistä dataa tai jos prosessin matemaattinen mallintaminen on mahdotonta (17, s. 24.)

4.2.3 Pumpun valinnasta

Pumpun tulisi olla rakenteeltaan sellainen, että väliaine ei pääse kosketuksiin pumpun mekaanisten osien kanssa. Tällä hetkellä käytössä olevat kalvopumput täyttävät tämän vaatimuksen osittain, sillä väliaine on kosketuksissa ainoastaan kalvon ja läppäventtiilien kanssa. Letkupumpuissa väliaine on kosketuksissa ainoastaan pumppuletkun kanssa. Pumpun valinnassa tulee myös ottaa huomi-

oon, että se ei tule jatkuvaan ympärivuorokautiseen käyttöön. Annostelua tarvitaan vain silloin, kun puhdistilan puolella vahvoja happoja tyhjennetään neutralointiin. Pumpun pitää siis kestää jatkuvaa käynnistelyä.

Letkun tai kalvon materiaalin tulisi olla kompromissi mekaanisen ja kemiallisen kestävyuden väliltä. Molempien tulisi kestää annostelun aikana tapahtuvaa puristamista (letkupumppu) tai venyttämistä (kalvopumppu) ja 50 % lipeää. Yleisiä tällaiseen käyttötarkoitukseen tarkoitettuja materiaaleja ovat PVDF (polyvinyyli-difluoridi) ja EPDM (etyleenipropyleenidieenikumi). (18.)

Pumpussa tulee olla integroitu ohjausjärjestelmä tai sitä pitää pystyä ohjaamaan erillisellä taajuusmuuntajalla.

Nykyinen pumppu (2P67) kykenee tuottamaan 350 litran virtaaman tuntia kohti (10). Uusi pumppu voidaan mitoittaa tuplasti pienemmäksi tai samanlaiseksi mikäli yhteensopivuus 10 % lipeän kanssa halutaan säilyttää.

4.3 Happojen erilliskeräys

Happojen erilliskeräys toimisi niin, että kaikki piikiekkujen prosessointiin käytettävät märkäasemat, joissa käsitellään rikki- ja fosforihappoa, putkitetaan siten, että niiden poistot ohjataan neutraloinnin sijasta erilliseen keräyssäiliöön. Erilliskeräys on jo käytössä sellaisissa märkäasemissa, joissa käytetään fluorivetyhappoa (HF), sillä HF ei sovellu neutraloitavaksi tavallisessa laitoksessa.

Erilliskeräystä varten tarvitaan tilaa sellaiselta alueelta, joka soveltuu kemikaalijätteen säilytykseen, kontti, putkitukset asemilta kontille, poistoputki huuruille sekä pinnankorkeusanturi, josta on viritetty hälytys kiinteistöautomaatioon.

Erillinen keräyskontti olisi neutralointilaitoksen osien uusimisen sijaan halvempi vaihtoehto, joka on helpompi toteuttaa. Keräyskonttien vaihtaminen olisi kuitenkin ylimääräinen työtehtävä, joka käsiteltävien kemikaalien johdosta vaatii tarkkuutta. Tällä hetkellä käytössä olevat HF-keräyskontit saattavat vaatia viikoit-

taista vaihtamista. Rikki- ja fosforihapon määrät ovat fluorivetyhappoa pienemmät, koska sitä laimennetaan vedellä. Työtehtävien kokonaismäärä kasvaisi silti. Tämän lisäksi rikkihapon ja veden välinen reaktio on eksoterminen (19). Märkäasemia pestään käytön jälkeen ja jokaisella altaalla on vain yksi poistoputki. Tämä tarkoittaa sitä, että lämpötila keräyskontin sisällä voi nousta vaarallisen korkeaksi, ellei konttia esitäytetä vedellä, joka leikkaisi kontin kapasiteetista entisestään pienentäen vaihteluväliä. Neutralointilaitoksella tällaista ongelmaa ei ole, sillä tasaussäiliössä on aina suuri määrä vettä, joka estää lämpötilan nousemisen liian korkeaksi.

5 Neutralointilaitoksen uudistustöiden suunnitelma

Insinööriyön pohjalta luvussa 4 tehtyjä kehittämisideoita esiteltiin aluksi Micronovan huoltotiimille ja tehtiin päätös siitä, onko neutralointilaitosta syytä yrittää uudistaa ehdotetuilla tavoilla. Puoltavan päätöksen jälkeen aloitettiin suomalais-ten vesiprosesseihin ja annostelupumppuihin erikoistuvien toimijoiden kartoitus ja kilpailuttaminen. Sähköposti- ja puhelinkeskusteluita käytiin useiden toimijoiden kanssa ja lopulta päätös tehtiin sen perusteella, kuinka soveltuva tarjottu prosessi ja annostelukokonaisuus oli ja miten laajasti muiden kehitystöiden toteuttaminen onnistuisi. Uudistustyön toimittajaksi valittiin suomalainen HyXo Oy, joka on M1-neutralointilaitoksen alkuperäinen toimittaja.

5.1 Täyttöjärjestelmä

Luvussa 4.1 pohdittiin IBC-konttien käyttämistä lipeäsäiliöinä ja todettiin, että manuaalisesta täyttämisestä tulisi päästä eroon. Keskustellessani asiasta HyXon työntekijöiden kanssa meille ehdotettiin järjestelmää, jossa lipeäpumppu saa syötön välisäiliöltä, jota puolestaan täytetään IBC-kontista. Tämä mahdollistaa uuden IBC-kontin vaihtamisen paikalleen, vaikka neutralointilaitos olisi käynnissä. Koko järjestelmä on alustettu valuma-altaalla.

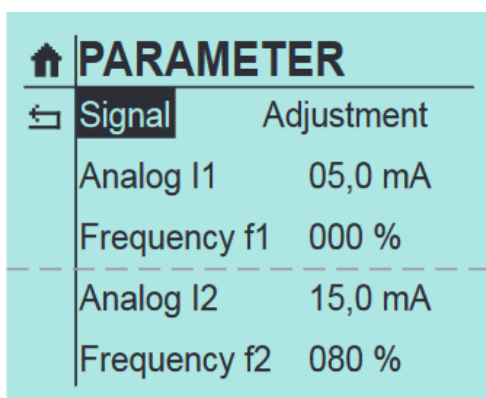
Layout ja PI-muutokset

Neutralointijärjestelmän layout muutetaan luvun 4.1 ja kuvan 10 mukaisesti niin, että täyttöjärjestelmä asetetaan laitoksen oikealle puolelle. Kiteytymisen estämiseksi lipeälinjaan asennetaan luvussa 4.1.2 esitelty huuhtelujärjestelmä, jolle tuodaan vesi samassa tilassa olevalta vedenpuhdistamolta. Tämän lisäksi lipeälinja tuplaputkitetaan työturvallisuuden lisäämiseksi.

5.2 Annostelupumppu ja ohjaus

Alkuperäisen laitoksen ison ja pienen pumpun korvaajaksi valittiin Seran C409.2- sarjan kalvopumppu. Seran pumpun lisäksi muiden valmistajien kilpai-

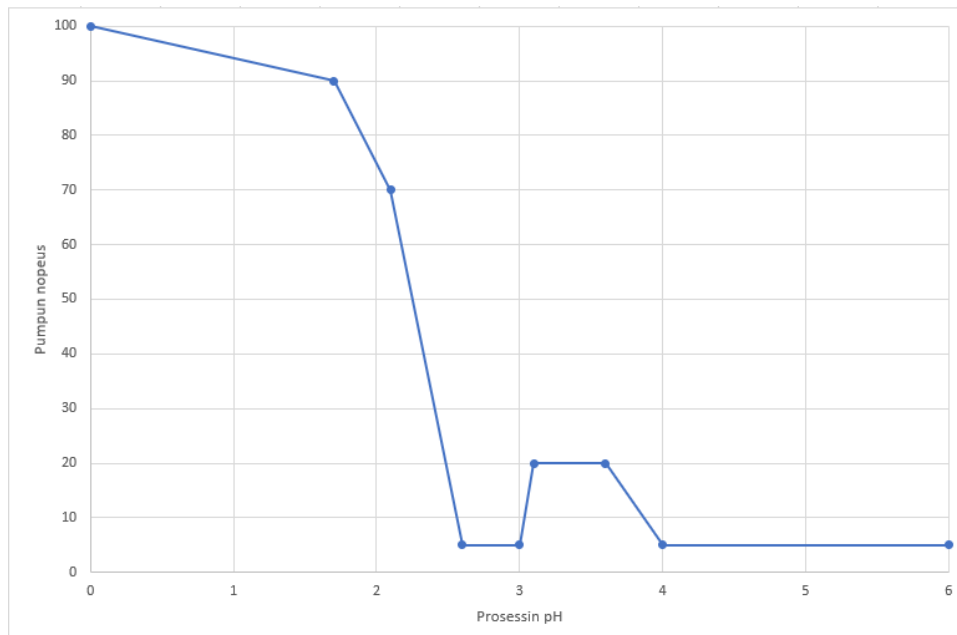
lutetut kalvo- ja letkupumput täyttivät ohjattavuuden ja kemiallisen keston vaatimukset, mutta Seran pumppu valittiin, koska se löytyy jo valmiiksi HyXon katalogista. Pumppu ei vaadi erillistä taajuusmuuttajaa, vaan sitä ohjataan Seran CONTROL Pro+ -järjestelmän ja paneelin avulla. Laitoksen pH-mittausta suorittava SC 200 -lähetin kuuluu myös HyXon tuoteperheeseen ja sen toinen virta-signaali tuodaan pumpulle ohjausta varten.



Signal	Adjustment
Analog I1	05,0 mA
Frequency f1	000 %
Analog I2	15,0 mA
Frequency f2	080 %

Kuva 19. Kontrollipaneelin analogisen säädön parametrisointi.

Käyttäjä pystyy paneelin ja pH-mittauksen virta-signaalin avulla säätämään pumpulle käyntinopeuden joko lineaarisesti asettamalla kaksi pistettä tai epälineaarisesti asettamalla monta pistettä. Tarpeeksi monta pistettä asettamalla voidaan muodostaa käyrä, joka vastaa prosessin tarpeita.



Kuva 20. Annostelupumpun nopeutta säättävä käyrä.

Kuvassa 20 esitetty pumpun nopeutta säättävä käyrä on luotu tässä työssä tehdyn selvityksen, neutralointilaitosta huoltavien henkilöiden kokemuksen ja laitoksessa tapahtuvan neutralointiprossin monitoroimisen pohjalta seuraavasti:

- pH alueella 0–2 pumpun tulee käydä nopeasti, jotta pH:n nostamiseen ei kulu tarpeettoman paljon aikaa.
- Alueella 2–2,5 pH-lähttimen arvo laahaa neutralointisäiliön todellisen pH-arvon perässä sekoittumisesta aiheutuvan viiveen takia. Pumppu hidastaa nopeuttaan lähes lineaarisesti kompensoidakseen.
- Alueella 2,6–2,9 pH singahtaa raja-arvojen sisälle, mikäli säiliössä on paljon rikkihappoa. Pumppu hidastaa, jotta välttyään yliampumiselta.
- Mikäli pH ei ole tässä vaiheessa noussut raja-arvojen sisälle jatkaa pumppu annostelua kohtalaisella tahdilla. Vauhti ei saa olla yhtä nopea kuin alueella 0–2 pH-mittauksen logaritmisuuden vuoksi.
- Alueella 3,7–4 pH saavuttaa raja-arvon nopeasti, mikäli säiliössä on ollut paljon fosforihappoa.
- Kun pH on yli raja-arvon 6, pumppu lopettaa annostelun.

Koska neutralointilaitoksen käytös tunnetaan, voidaan sen pohjalta luoda anostelupumpulle nopeuskäyrä, joka vastaa tämän prosessin tarpeita. Tässä ratkaisussa hyödynnetään sumean säädön filosofiaa, mutta ilman takaisinkytkentää ja varsinaista säädintä ei voida puhua sumeasta säädöstä. Koska pH:n säätäminen tapahtuu vain yhteen suuntaan ja sen käyttäytyminen on arvattavissa ennalta, voidaan tällaista ratkaisua soveltaa.

On epätodennäköistä, että käyrä toimisi välittömästi täysin oikein ja sen optimointi tulee aloittaa heti ensimmäisen neutralointikerran jälkeen. Optimointia varten luodaan ohjeet ensimmäisen neutralointikerran yhteydessä.

6 Työn jatkaminen ja yhteenveto

Insinööriyön tavoite oli selvittää, ovatko M1-neutralointilaitoksen ongelmat korjattavissa maltillisilla parannusehdotuksilla ilman koko laitoksen uusimista. Ongelmat koskivat neutralointiprosessin nopeutta ja happojen neutraloimiseen käytettävän natriumhydroksidin jatkuvaa täyttötarvetta.

Neutralointiprosessin ja happo-emäsreaktion säätäminen ei ole tyypillisin säätöprosessi ja sen räätälöiminen omaan käyttötarkoitukseen vaatii ymmärrystä neutraloinnin kemiasta ja tietoa omassa prosessissa olevan jäteveden ominaisuuksista. Paperilla oleva tieto tai muiden esimerkit vastaavista prosesseista ovat hyviä tiedonlähteitä, mutta suunnittelu ei voi pohjautua pelkästään niihin. Koska työssä kehitettiin jo olemassa olevaa laitosta, voitiin sen nykytilaa tarkastella ja nähdä sen kompastuskivet. Avoimen silmukan säätömetodista johtuva neutralointiprosessin hitaus oli esimerkki siitä, miten säätöprosessi pitäisi räätälöidä kohdekohtaisesti valmiin pakettiratkaisun sijaan. Yrityksien pakettiratkaisussa on usein se ongelma, että ne on suunniteltu mahdollisimman yhteensopiviksi useiden eri kohteiden välillä. Tämä johtaa siihen, että järjestelmä toimii, mutta toivomisen varaa jää. Lipeän jatkuva täytön tarve oli puolestaan kiteytymiseen ja tiluksien rajalliseen kokoon liittyvä ongelma.

Työssä tehdyn tutkimuksen pohjalta onnistuttiin esittämään ratkaisuja, joiden pohjalta neutralointilaitoksen uudistustyö kannattaisi aloittaa. Työn piti olla alun perin vain tutkimus ja selvitystyö (luvut 2–4), mutta, koska ratkaisuja onnistuttiin luomaan ja niitä pidettiin toimivina, siirryttiin neutralointilaitoksen uudistamisen suunnitteluun ja toimijoiden kilpailuttamiseen (luku 5). Neutralointilaitoksen uudistustyön suunnittelu ja organisointi jatkuvat osana työtehtäviäni VTT:llä. Lopullisten suunnitelmien ja vaatimusmäärittelyiden valmistuessa muutokset laitokseen voidaan toivottavasti tehdä heti seuraavalla kausihuoltoviikolla.

Lähteet

- 1 Tietoja Micronovasta. 2018. Verkkoaineisto. Aalto-yliopisto. <<https://www.aalto.fi/fi/palvelut/tietoja-micronovasta>>. Luettu 17.9.2021.
- 2 Jätevesien raja-arvot. 2021. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut. <<https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/jateveden-raja-arvot>>. Luettu 6.9.2021.
- 3 Goel, Ramesh K.; Flora, Joseph R. V. & Chen, J. Paul. 2005. Physiochemical Treatment Process. Totowa, New Jersey: Humana Press.
- 4 F. Hall, Norris. 1940. Systems of Acids and Bases. Madison, Wisconsin: University of Wisconsin.
- 5 J. Khudair, Zainab & Razzaq, Ali Sh. Acid-Base Equilibria & pH Calculations Analytical Chemistry. 2018. Al Muthanna University.
- 6 Petrucci, Ralph H.; Herring, Geoffrey F.; Madura, Jeffry D. & Bissonnette, Carey. 2017. General Chemistry: Principles and modern applications. Pearson Toronto.
- 7 Acidbase titration curves. 2021. Verkkoaineisto. Khan Academy. <<https://www.khanacademy.org/test-prep/mcat/chemical-processes/titrations-and-solubility-equilibria/a/acid-base-titration-curves>>. Luettu 6.9.2021.
- 8 pH Adjustment – An introduction. 2015. Verkkoaineisto. Digital Analysis Corp. <<http://digital-analysis.com/pH.html>>. Luettu 6.9.2021.
- 9 Sodium Hydroxide for pH Neutralization. 2019. Verkkoaineisto. Digital Analysis Corp. <http://www.phadjustment.com/TArticles/Sodium_Hydroxide.html>. Luettu 6.9.2021.
- 10 Understanding Ultrapure Water. 2015. Verkkoaineisto. Yokogawa Electric Corp. <<https://www.yokogawa.com/library/resources/white-papers/understanding-ultrapure-water-and-the-difficulties-with-ph-measurement/>>. Luettu 29.11.2021.
- 11 Properties of Sodium Hydroxide. 2021. Verkkoaineisto. Protank. <<https://www.protank.com/sodium-hydroxide>>. Luettu 4.10.2021.
- 12 Alkuainetaulukko.
- 13 Kalvopumpun käyttöohje, sarja 409.2. 2010. Seybert & Rahier.

- 14 Titration info. 2020. Verkkoaineisto. <<http://www.titrations.info/>>. Luettu 2.12.2012
- 15 PID-säädin. 2010. Verkkoaineisto. Metropolia. <<https://wiki.metropolia.fi/pages/viewpage.action?pageId=12159966>>. Luettu 2.12.2021.
- 16 Ibrahim, Rosduazli. 2008 Practical modelling and control implementation studies on a pH neutralization process pilot plant. University of Glasgow.
- 17 Czabanski, Robert; Jezewski, Michal & Leski Jacek. 2017. Introduction to Fuzzy Systems.
- 18 A brief guide to choose the suitable pump materials for chemical applications. 2013. Verkkoaineisto. GemmeCotti. <<https://www.gemme-cotti.com/suitable-chemical-pump-materials/>>. Luettu 2.12.2021
- 19 OVA-ohje: Rikkihappo. 2015. Verkkoaineisto. Työterveyslaitos. <<https://www.ttl.fi/ova/riikkiha.html>>. Luettu 29.11.2021