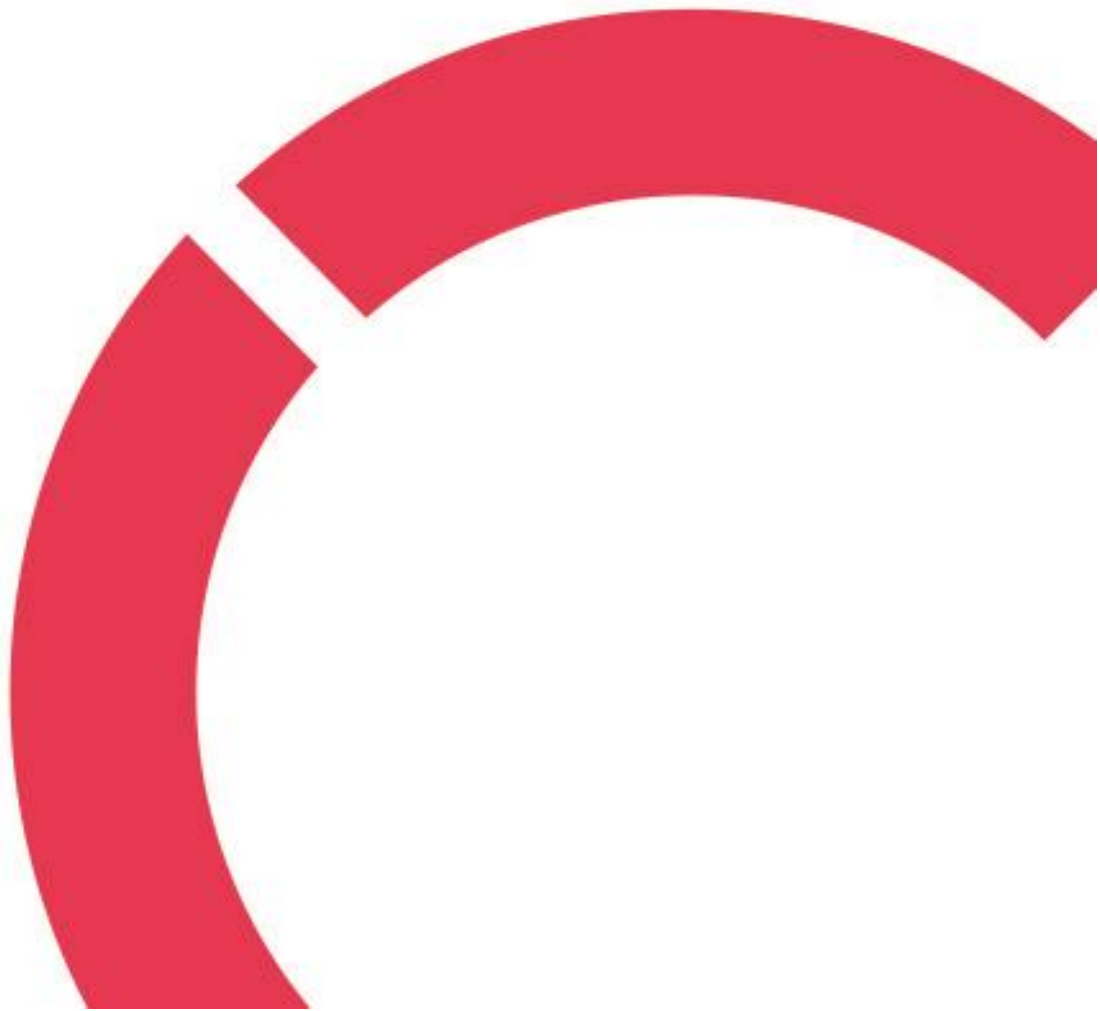


Alexi Karttunen

HIILIDIOKSIDIN KORVAAMINEN VEDYN INERTOINNISSA

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutus
Kesäkuu 2023**



Centria-ammattikorkeakoulu	Aika Kesäkuu 2023	Tekijä/tekijät Aleksi Karttunen
Koulutus Kemiantekniikka		<input checked="" type="checkbox"/> AMK <input type="checkbox"/> YAMK
Työn nimi HIILIDIOKSIDIN KORVAAMINEN VEDYN INERTOINNISSA		
Työn ohjaaja Staffan Borg		Sivumäärä 22 + 1
Työelämäohjaaja Tero Rimmistö		
<p>Tämän työn tilaajana oli Umicore Finland Oy. Umicorella oli tarve suojakaasuna käytettävän hiilidioksidin korvaamiselle kustannustehokkaammalla ja toimitusvarmemmalla hyödykkeellä. Lisäksi suojakaasun vaihdolla voitaisiin parantaa työturvallisuutta. Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia korvaavaa vaihtoehtoa kobolttipulverin valmistuksessa käytettävälle hiilidioksidille. Hiilidioksidia käytetään puskutankin inertointiin Umicoren pelkistämöosastolla.</p> <p>Työssä perehdyttiin inertoinnin teoriaan ja eri inertointikaasujen ominaisuuksiin sekä kaasumäärien laskemiseen inertoinnissa. Umicoren pelkistämöosastolla suoritettiin kaksi käytännön koetta. Kokeiden tulosten perusteella hiilidioksidin käyttöä voitaisiin vähentää ja korvata sitä tyypellä. Tällä saavutettaisiin kustannussäästöjä ja sillä olisi positiivinen vaikutus ympäristöpäästöihin. Hiilidioksidipäästöjen vähentäminen on tärkeää ilmastonmuutoksen hidastamiseksi.</p>		

Asiasanat Hiilidioksidi, höyry, inertointi, suojakaasu, typpi, vety

ABSTRACT

Centria University of Applied Sciences	Date June 2023	Author Aleksi Karttunen
Degree programme Chemical engineering		
Name of thesis REPLACING CARBON DIOXIDE IN HYDROGEN INERTING		
Centria supervisor Staffan Borg	Pages 22 + 1	
Instructor representing commissioning institution or company Tero Rimmistö		
<p>This thesis was commissioned by Umicore Finland Oy. Umicore had a need to replace carbon dioxide, which is used as a shielding gas, with a more cost-effective and reliable alternative. Additionally, switching the shielding gas could improve work safety. The purpose of this thesis was to investigate an alternative for carbon dioxide used in the production of cobalt powder. Carbon dioxide is used for tank inerting in Umicore's reduction department.</p> <p>The thesis covered the theory of inerting, the characteristics of different inert gases, and the calculation of gas quantities in inerting. Two practical experiments were conducted in Umicore's reduction department. Based on the results of the experiments, the use of carbon dioxide could be reduced and replaced with nitrogen. This would result in cost savings and have a positive impact on environmental emissions. Reducing carbon dioxide emissions is important for slowing down climate change.</p>		
<p>Key words carbon dioxide, hydrogen, inerting, nitrogen, shielding gas, steam</p>		

KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

Inertointi	happipitoisuuden pienentäminen kemiallisesti reagoimattomalla aineella, kuten typpi
Inertti	reagoimaton
kPa	paineenyksikkö, kilopascalia
N ₂ /CO ₂	typen (N) ja hiilidioksidin (CO ₂) kemialliset merkinnät
Nm ³ /h	normaali kuutiometriä tunnissa
t/a	tonnia vuodessa
til-%	tilavuusprosentti

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY
SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 UMICORE	2
2.1 Umicore Finland	2
2.2 Kokkolan tuotantoprosessi	3
2.3 Pelkistämö	4
3 INERTOINTI JA SIIHEN KÄYTETTÄVIÄ KAASUJA	5
3.1 Typpi	5
3.2 Hiilidioksidi	6
3.3 Höyry	7
3.4 Käytännön esimerkki Nornickel Harjavalta – inertointi höyryllä	7
3.5 Typen ja hiilidioksidin käyttö vedyn inertoinnissa	8
4 KAASUMÄÄRÄN LASKEMINEN INERTOINNISSA	10
5 PUSKUTANKIN NYKYINEN TILANNE PELKISTÄMÖLLÄ	12
6 KÄYTÄNNÖN KOKEET	14
6.1 Kaasumäärän laskeminen kokeessa käytettävän puskutankin inertoinnissa	14
6.2 Lähtötilanne	15
6.3 Tulokset kokeesta 1	16
6.4 Tulokset kokeesta 2	16
6.5 Kustannuslaskelmat	18
7 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	19
LÄHTEET	21
LIITTEET	
KUVAT	
KUVA 1. Umicoren nykyinen tuotantoprosessi Kokkolassa	3
KUVA 2. Vedyn kolmio diagrammi	6
KUVA 3. Puskutankin kanteen menevät typpi ja hiilidioksidi	12
KUVA 4. Puskutankin linja kaasunpesurille	13
TAULUKOT	
TAULUKKO 1. Puskutankin happipitoisuus hiilidioksidia käytettäessä	15
TAULUKKO 2. Puskusäiliön happipitoisuudet typpeä käytettäessä	16
TAULUKKO 3. Puskusäiliön happipitoisuudet hiilidioksidia ja typpeä käytettäessä	17

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tilaajana oli Umicore Finland OY, jolla on Kokkolassa toimiva kobolttinjalostamo. Teknologiaeollisuus ry:n tilaamassa selvityksessä todetaan kobolttin kysynnän kasvavan voimakkaasti liikenteen sähköistyessä ja energian varastoinnin lisääntyessä. Koboltista 57 % käytettiin akkuteollisuuden vuonna 2022, sillä se on yksi raaka-aineista sähköautojen akkujen valmistuksessa. Tämä on yksi syy siihen, että vuonna 2030 kobolttia tarvitaan viisi kertaa nykyistä enemmän. EU onkin listannut kobolttin yhdeksi kriittiseksi metalliksi. (Eskola, Rännäli, Zhu 2022, 5,48).

Koboltti pelkistetään vedyllä ja säiliöissä käytetään suojakaasuja. Suojakaasun tarkoitus on estää syttävän seoksen muodostuminen. Työn tarkoituksena oli löytää korvaava vaihtoehto hiilidioksidin käytölle suojakaasuna pelkistämöosastolla. Hiilidioksidin korvaaminen muodostui tärkeäksi saatavuusongelmien vuoksi. Kokkola Industrial Parkin (KIP) alueella useat yritykset toimivat kiertotalouden periaatteiden mukaisesti hyödyntäen prosessien sivuvirtoja. Hiilidioksidi tulee Umicorelle tällaisten sivuvirtojen tuloksena. Koska toimitusketjussa on useita yhtiöitä voi hiilidioksidin saanti vaarantua, mikäli yhden toimijan prosessiin tulee ongelmia. Hiilidioksidin korvaamiselle oli myös muita syitä kuten turvallisuus. Hiilidioksidi on ilmaa raskaampaa, ja vuototilanteessa se voi jäädä hallitiloihin aiheuttaen vaarallisuuden. Hiilidioksidi on myös kustannuksiltaan selvästi tyypeä ja höyryä kalliimpaa.

Suojakaasuna pelkistämöllä käytetään lähes inerttejä tyypeä ja hiilidioksidia, joiden tarkoituksena on inertoida suojattava tila eli syrjäyttää happi. Hiilidioksidi on käytössä osastolla kahdessa erillisessä prosessiosassa: suojakaasuna autoklaavin ulospuhalluksessa sekä puskutankissa. Näistä opinnäytetyön käytännön kokeeseen valikoitui pelkistämöosaston puskutankki.

Tutkimustulosten tulee olla luotettavia vedyn räjähdysvaaran takia. Käytännön kokeessa mitattiin happipitoisuuden laskua tyyellä ja hiilidioksidilla tai niiden seoksia käytettäessä. Höyryn käytöstä suojakaasuna ei teoriaa löytynyt eikä tätä myöskään pystytty käytännön kokeessa testaamaan. Pääosin työssä hyödynnettiin ja teorian taustana käytettiin Linden Inerting in process industry -opasta, jossa oli esimerkkejä ja teoriaa käytännönläheisesti.

2 UMICORE

Umicore on belgialainen kiertomateriaaliteknologiayritys, jonka liiketoimintaan kuuluu metallien kiertäminen, katalyytit, energia ja pinnoitusteknologiat. Konsernissa työskentelee yli 10 000 työntekijää 46:lla eri tuotantolaitoksella. Umicore on vahvasti mukana liikenteen sähköistämässä. Se on perustanut Puolaan Nysaan Euroopan ensimmäisen katoditehtaan, jonka tuotteista valmistetaan sähköautojen akkuja. (Umicore 2022a.) Umicore on yhdessä Volkswagenin kanssa luonut yhteisyrityksen, jonka tavoitteena on valmistaa akkumateriaalit 2,2 miljoonaa sähköautoon vuosittain vuosikymmenen loppuun mennessä (Umicore 2022b).

2.1 Umicore Finland

Kokkolassa sijaitsee Umicoren kobolttijalostamo, jossa on valmistettu kobolttia vuodesta 1968. Jalostamo on ollut osa Umicorea vuodesta 2019. Tehtaan kapasiteetti on noin 16 000 t/a. Jalostamo tuottaa kobolttisulfaatti- ja kobolttikloridiliuoksia, kobolttipulveria sekä katodiprekursoreita. Tehdas koostuu neljästä eri osastosta, joita ovat liuotto, uutto, pelkistäminen ja patteriosasto. Näiden lisäksi on merkittävää tutkimus- ja kehitystoimintaa, jota tukee yhtiön oma koelaitos Kokkolassa. (Ympäristöhallinnon verkkopalvelut 2022, 23–24, 27.)

Umicore tavoittelee hiilidioksidipäästötöntä tuotantoa vuoteen 2035 mennessä. Yhtenä tähän tähtäävistä teoista on tuulisähkösopimukset energiayhtiöiden Gasumin ja Statkraftin kanssa. Sopimus tuo Umicorelle Kokkolaan 45 GWh vuosittain uusiutuvaa energiaa Gasumin tuulipuistosta vuodesta 2025 alkaen. Statkraft tuottaa 60 GWh vuosittain Nuolivaaran tuulipuistosta alkaen vuodesta 2024. (Umicore 2022c). Lisäksi Umicore on ollut yksi valtion kestävä kehityksen yhtiön Motivan yhteishankkeissa olleista yrityksistä. Hankkeissa on tutkittu sähköistymisen, hukkalämpöjen ja lämpöpumppujen hyödyntämistä tehtaiden energiatehokkuuden parantamisessa. Motivan kanssa Umicore selvitti mahdollisuutta hyödyntää jäteveden hukkalämpöä lämpöpumpun avulla. (Motiva 2023.)

2.3 Pelkistäminen

Pelkistämöosastolla kobolttisulfaattiliuosta saostetaan lipeän avulla kobolttihydroksidiksi. Saostus tapahtuu kahdella reaktorilla jatkuvana prosessina. Saostuslinjoja on kaksi samanlaista, joista toinen tai molemmat ovat käytössä, riippuen tuotannon määrästä. Saostuksesta ylivuotona saatu kobolttihydroksidi esilämmitetään syöttösäiliössä matalapainehöyryllä. Syöttösäiliöstä kobolttihydroksidi pumpataan autoklaavin panostussäiliöön, jossa sitä lämmitetään edelleen ja samalla panostussäiliön painetta nostetaan. Siirto panostussäiliöstä autoklaaviin tapahtuu paine-eron avulla. Autoklaavissa kobolttihydroksidi pelkistetään vedyn avulla korkeassa paineessa ja lämpötilassa. Pelkistykseen reaktioyhtälö on:



Pelkistykseen jälkeen autoklaavin paine päästetään ulospuhalluslinjaan ja syklonin kautta ulos. Ulospuhalluslinjassa on jatkuva hiilidioksidivirtaus linjan inertoimiseksi. Pelkistetty liuos pusketaan sivuyhteestä typen avulla pusku tankkiin. Mikäli pelkistysjaksoja on riittävästi, pusku tapahtuu pohjayhteestä, jolloin myös pelkistynyt kobolttipulveri saadaan pois autoklaavista. Pusku tankista pelkistynyt liuos pumpataan säiliön sivuyhteestä osaston omaan jätevedenkäsittelyyn, jossa liuoksesta saostetaan liukoinen koboltti ja sen mukana mahdollisesti kulkeutunut kobolttipulveri saadaan talteen. Jätevedenkäsittelystä talteen saatu koboltti pumpataan takaisin saostuksiin. (Keskikuru 2022.)

Pelkistyksessä käytettävän vedyn vuoksi osastolla käytetään suojakaasuja, joita ovat typpi ja hiilidioksidi. Autoklaavipelkistykseen jälkeen kobolttipulveri pusketaan vapaasti hengittävään aputankkiin typen avulla. Aputankissa on jatkuva hiilidioksidivirtaus. Hiilidioksidivirtausta aputankkiin mitataan rotametrien avulla. Autoklaavin toiminta on kytketty niin, että ilman hiilidioksidivirtausta ei ole mahdollista siirtää liuoksia autoklaavista aputankkiin. Hiilidioksidia käytetään myös autoklaavien paineenlaskussa käytettävässä ulospuhalluslinjassa jatkuvana virtauksena. (Keskikuru 2022.)

3 INERTOINTI JA SIIHEN KÄYTETTÄVIÄ KAASUJA

Inertoinnilla pyritään estämään hapen ja palavan aineen seosta. Syttymiseen tarvitaan palava aine, happi sekä syttymislähde. Happi pyritään syrjäyttämään inertillä kaasulla kuten typellä tai hiilidioksidilla. Palava tai räjähtävä kaasu voidaan syrjäyttää inertillä kaasulla myös esimerkiksi ennen huoltotöiden aloitusta. Tämän jälkeen on tärkeää palauttaa happipitoisuus, jos kohteessa joudutaan menemään sisäpuolelle. Myös mahdollisten syttymislähteiden poistaminen on tärkeää. Hapen syrjäyttämisessä tulee päästä LOC (Limiting Oxygen concentration) -rajan alle. Tällä rajalla ilmoitetaan suurin mahdollinen happikonsentraatio, jossa leimahdusta ei voi tapahtua. LOC on tarkka arvo, jolla ei ole matemaattista korrelaatiota, vaan se tulee määrittää kokeellisesti. Yksinkertaisimmat yhdisteet ovat taulukoituna alan kirjallisuudessa. Lämpötilan nousu vaikuttaa LOC-rajaan. Linden inertointi -oppaan, *Inert in The chemical industry* mukaan nyökkisääntönä voidaan pitää, että 100 °C:n nousu laskee palavilla kaasuilla ja höyryillä LOC-rajaa 0,5–1,0 %. (Reinhardt, Himmen & Kaltenegger 2015, 34–37.)

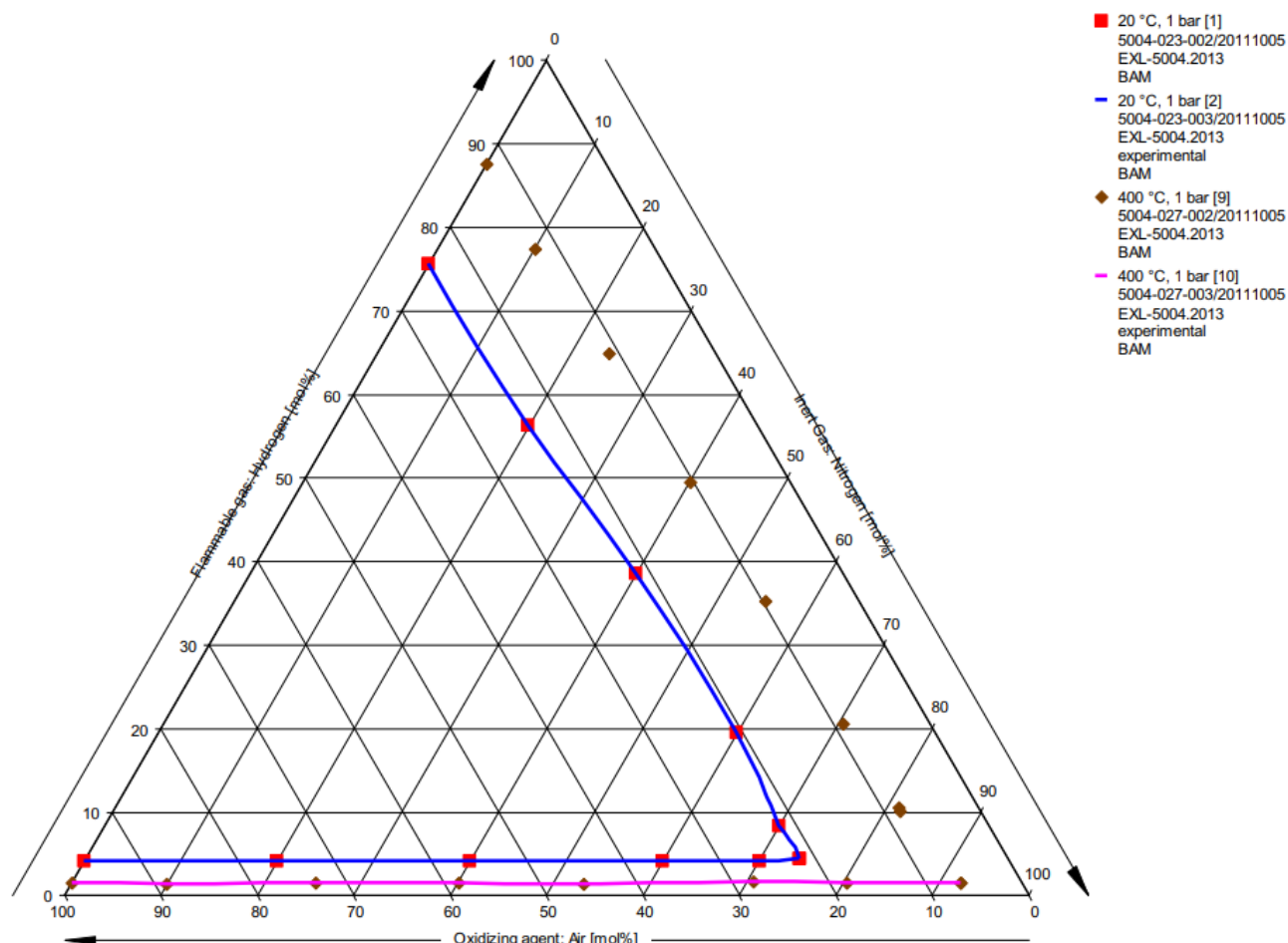
Inertoinnissa kaasun tiheydellä on merkitystä. Mikäli inertoinnissa käytettävän kaasun tiheys on suurempi kuin inertoitavan kaasun, on mahdollista, että kaasun syöttökohdan ylä- tai alapuolinen osa jää inertoimatta. Tämä voidaan estää riittävällä kaasujen sekoittumisella tai valitsemalla inertointiin kaasu oikealla tiheydellä. (Reinhardt ym. 2015, 9.)

3.1 Typpi

Typpi esiintyy kaasuna kaksiatomisena molekyylinä ja sillä on kolmoissidos. Kolmoissidos on vahva ja tämän vuoksi typpi toimii inerttinä kaasuna korkeisiin lämpötiloihin asti (Anttila, Karppinen, Leskelä, Mölsä & Pohjakallio 2008, 23). Korkeissa lämpötiloissa (400–1800 °C) typpi voi reagoida metallien kanssa, kuten magnesium, pii, titaani ja muodostaa nitridejä. Typen suhteellinen tiheys verrattuna ilmaan on 0,967, tämän vuoksi se nousee ylös ilmaa kevyempänä. (Reinhardt ym. 2015, 7–9.)

Typen käyttöä ympäristönäkökulmasta puoltaa se, että sitä on ilmassa noin 78 %. Se on hyvin yleinen alkuaine ja sen yksi valmistustapa on suodattaa typpeä ilmasta. Teollinen valmistus tapahtuu tislamalla nesteytettyä ilmaa. Samalla saadaan talteen myös happea ja argonia. (Hänninen, Karppinen, Leskelä & Pohjakallio 2018, 369.)

Typen mooliosuudet inertoissa vetyä on esitetty kuvassa 2, kahdessa eri lämpötilassa 20 °C ja 400 °C ja yhden baarin paineessa. Hapettimena seoksessa on ilma. Diagrammista huomataan, kuinka laaja syttymisalue vedyllä on.



KUVA 2. Vedyn kolmiodiagrammi (mukailen Molnarne, Seifert, Schroeder 2014, 205)

3.2 Hiilidioksidi

Hiilidioksidin ominaisuuksiin kuuluu se, että kaasu on lähes inertti. Tämän vuoksi hiilidioksidi soveltuu hyvin inertointiin. Hiilidioksidin rakenteessa on kaksi happiatomia ja yksi hiiliatomi eli molekyyli-rakenne on $O = C = O$. Hiilidioksidi on ilmaa raskaampaa ja sen suhteellinen tiheys ilmaan verrattuna on 1,529. Hiilidioksidi aiheuttaa korroosiota kosteissa olosuhteissa ja liukenee veteen. Hiilidioksidin käytössä tulee noudattaa varovaisuutta. Hiilidioksidipitoisuuden nousu 4–5 % ilmassa aiheuttaa ihmiselle hengistysnopeuden nelinkertaistumisen ja tukehtumisen tunteen. Yli 10 % pitoisuus aiheuttaa ta-

juttomuuden. Korkean ominaispainonsa vuoksi hiilioksidia voi kerääntyä vuotokohtaan tai sen alapuolelle, minkä vuoksi vuototilanteessa on huolehdittava riittävästä tuuletuksesta. (Reinhardt ym. 2015, 7–10.)

3.3 Höyry

Höyryä voidaan käyttää, kun halutaan tehdä hapeton tila. Höyryä syntyy lämmitettäessä vettä: kilosta vettä muodostuu 1673 litraa höyryä normaalissa ilmanpaineessa. Höyryn tilavuus pienenee huomattavasti mentäessä kuuden bar:n paineeseen, jolloin se on enää 0,27 m³/kg. Tämän takia höyry kannattaa siirtää käyttökohteeseen suuremmalla paineella ja alentaa vasta käyttökohteessa. Höyryllä on paine- ja lämpötilavastaavuus eli säätämällä painetta, säädetään myös lämpötilaa ja päinvastoin. (Höyry- ja lauhdejärjestelmäkoulutus.)

Höyryn käytössä ongelmaksi voi muodostua lauhtuminen, mikä voi vaarantaa inertoinnin ja lisäksi höyryn lauhtuessa muodostuu kosteutta inertoitavaan tilaan (Reinhardt ym. 2015, 7). Höyry myös lämmittää inertoitavan tilan mikä tulee ottaa huomioon.

3.4 Käytännön esimerkki Nornickel Harjavalta – inertointi höyryllä

Nornickel Harjavalta valmistaa nikkelpulveria nikkelisulfaatista vetytelkistyksen avulla autoklaaveissa. Prosessi on hyvin samankaltainen kuin kobolttipulverin valmistus, jossa kobolttisulfaatti pelkistetään vedyllä autoklaavissa. Kuten pelkistämön osastoesittelyssä mainittiin, autoklaavista pelkistetty liuos pusketaan pusikutankkiin, joka tulee olla inertti tila. Nornickelillä inertointiin ei käytetä hiilidioksidia lainkaan vaan inertointi on toteutettu höyryn ja typen avulla. Typeä ja höyryä käytetään autoklaavin syklonilla, johon ohjataan autoklaavin paineenlaskussa vapautuva vety ja höyry. Tällä erotellaan mahdolliset kiintoaineet ja lioksen kulkeutuminen edemmäksi. Typpi syötetään autoklaavin ulospuhalluslinjaan ennen syklonia ja höyry itse sykloniin. Typpilinjassa käytetään 4 bar:n painetta ja höyryn paine on noin 4 bar. (Luoma 2023.)

Nornickelin pusikutankki on kooltaan huomattavasti Umicoren vastaavaa suurempi. Nornickelin pusikutankki on 100 m³ kokoinen, kun Umicorella se on 30 m³. Nornickel pitää säiliön kartio-osaa jatkuvasti

täytettynä liuoksella ja pulverilla, joka vie säiliön tilavuudesta noin 25 m^3 . Nornickel käyttää pusku-tankkinsa inertointiin höyryä. Höyry syötetään säiliön kyljestä 100 kg/h nopeudella. Höyryn virtauksen suhde tilavuuteen on 1 kg/h/m^3 . Todellisessa käytössä olevaan kaasutilavuuteen laskettuna höyryn määrä on $1,33 \text{ kg/h/m}^3$. Happipitoisuutta ei voida varmistaa, johtuen haastavista olosuhteista. Turvallisuus varmistetaan riittävällä höyryn määrällä. (Luoma 2023.)

3.5 Typen ja hiilidioksidin käyttö vedyn inertoinnissa

Vetyä ei juuri löydy puhtaana maapallolta, vaan se on yleensä kiinnittyneenä hiilimolekyyliin hiilivetyjen muodossa tai happeen sitoutuneena vesimolekyylissä. Vety on yksinkertainen molekyyli ja koostuu vain yhdestä protonista ja elektronista. Rakenteensa ansiosta se on erittäin kevyttä ja on 14,5 kertaa ilmaa kevyempää. Vety on erittäin herkkä syttymään, vedyn palamisessa syntyy vettä H_2O . Reaktio on eksotermien ja tuottaa paljon lämpöenergiaa. (Mäkinen 2022.)

Typpeä ja hiilidioksidia käytetään yleisesti suojakaasuna. Typpeä, hiilidioksidia ja argonia on vertailtu muun muassa Zhangin, Wengin, Guon, Zhangin & Jin tekemässä tutkimuksessa. Tutkimuksessa havaittiin, että suojakaasulla pystytään vähentämään vedyn räjähdysvoimaa, maksimaalista räjähdyspainetta ja paineen nousunopeutta ja deflagraatioindeksiä. Kaasujen ominaisuuksia vertailtiin putkessa, jossa vedyn ja inertin kaasun väliin oli laitettu kalvo näiden sekoittumisen estämiseksi. Hiilidioksidin todettiin hillitsevän parhaiten putkessa tapahtuvan vetyilmaseoksen räjähdystä. Vetyräjähdysrikkossa kalvon ja osuessaan typpi-atmosfääriin vähensi tämä räjähdyspainetta 30,2 %, kun taas hiilidioksidi vähensi räjähdyspainetta 45,0 % verrattuna putkessa vapaasti syttyneeseen vetyyn. (Zhang ym. 2023, 1). Kaasupilviräjähdykset ovat käytännössä aina deflagraatioita eli humahduksia. Humahduksessa liekkirintama etenee alle äänennopeuden ja saa energiaa palamiseen ympäröivästä palamattomasta kaasusta. (Valkama 2017, 10.)

Hiilidioksidi myös nostaa syttymisrajaa paremmin kuin typpi. Testattaessa $100\text{--}500 \text{ kPa}$ paineissa vety-hiilimonoksidi-ilmaseosta, johon oli sekoitettu typpeä tai hiilidioksidia, todettiin hiilidioksidilla olevan parempi laimennusvaikutus syttymisrajaan kuin tyypellä. Tämä johtuu hiilidioksidin korkeammasta lämpökapasiteetista ja reaktiokinetiikasta. (Shang, Zhuang, Niu, Han, Li & Zhang 2023, 404.)

Inertin kaasun molekyylirakenne vaikuttaa sen inertointi tehokkuuteen. Hiilidioksidilla on kolmimolekyylinen rakenne. Tästä syystä se pystyy absorboimaan enemmän energiaa kuin kaksiatominen typpi

ja yksiatomiset argon ja helium. Kolmiatomisena hiilidioksidilla on enemmän vapaita värähtelyasteita. Aineen ominaislämpökapasiteetti on myös suoraan verrannollinen inertointitehokkuuteen. Tyypellä tämä on 29,3 kJ/kmol/K ja hiilidioksidilla 36,8 kJ/kmol/K. Jalokaasuilla argon ja helium luku on 20,9 kJ/kmol/K. Höyryllä on selvästi korkeampi ominaislämpökapasiteetti 71,29 kJ/kmol/K (27 °C lämpötilassa). (Reinhardt ym. 2015, 7-8.)

4 KAASUMÄÄRÄN LASKEMINEN INERTOINNISSA

Säiliön tulo- ja lähtöliitäntöjen ollessa lähekkäin voidaan inertointiin käyttää painevaihteluinertointia. Paine nostetaan inertillä kaasulla ja lasketaan takaisin alas, jolloin sekoittunut kaasuseos poistuu säiliöstä ja haitallisen kaasun pitoisuus laimenee vähitellen. Painevaihtelua toistetaan niin useasti, että saavutetaan haluttu kaasupitoisuus säiliössä. Tällaisessa inertoinnissa tulee ottaa huomioon inertoitavan säiliön paineluokka. (Reinhardt ym. 2015, 20.) Tarvittava kaasunmäärä on mahdollista laskea. Aluksi lasketaan, kuinka monta kertaa paine tulee nostaa ja laskea. Tämän jälkeen saadaan tarvittava kaasumäärä.

$$i = (\ln c_a - \ln c_e) / (\ln p_2 - \ln p_1) \quad (2)$$

$$V_N = V_B \cdot i \cdot (p_2 - p_1) / p_0 \quad (3)$$

missä i on painevaihteluiden määrä, c_a on alkukonsentraatio ja c_e lopullinen haluttu konsentraatio. P_1 on paine paineennoston jälkeen ja P_2 on paine paineenlaskun jälkeen. V_B on inertoitavan säiliön tilavuus. p_0 on paine ennen inertointia. (Hoppe & Jaeger 2005.)

Säiliön inertointiin on Linden inerting in Process industryn mukaan erilaisia tapoja myös riippuen sen H/D (korkeus/leveys) suhteesta. Isolla H/D-suhteella suositaan syrjäyttämällä tapahtuvaa inertointia, jolloin inertillä kaasulla syrjäytetään vaarallinen kaasu tai happi säiliöstä. Inertti kaasu työntää inertoitavan kaasun säiliöstä pois. Inertointiin käytettävän kaasun tulisi olla tiheämpää kuin poistettavan kaasun. Inertointi kaasun nopeus tulee pitää alhaisena, alle 10 m/s, jotta nämä eivät ala sekoittumaan keskenään. Syrjäyttämällä tapahtuvassa inertoinnissa inertointikaasun kulutus pysyy alhaisena, sitä kuuluu tavallisesti 1,2 kertaa inertoitavan säiliön tilavuus. Lopullinen inertointitulokset tulee kuitenkin aina varmistaa mittauksella. (Reinhardt ym. 2015, 18.)

Pienellä H/D-suhteella voidaan käyttää laimennusinertointia, jossa kaasut sekoittuvat ja inertti kaasu laimentaa vaarallisen kaasun. Inertin kaasun syöttökohdan ja kaasun poiston tulisi olla etäällä toisistaan. Ideaali tapauksessa inertti kaasu syötettäisiin säiliön alaosasta ja poisto olisi yläosassa. Laimennusinertoinnissa käytetyn kaasun määrä on suurempi kuin syrjäyttämällä tapahtuvassa inertoinnissa. Laimentamalla tapahtuvassa inertoinnissa käytetyn kaasun määrä on noin 3,5 kertaa säiliön tilavuus. (Reinhardt ym. 2015, 19.)

Laimennusinertoinnissa käytettävä kaasumäärä voidaan laskea seuraavanlaisesti:

$$i = \ln (c_a/c_e) \quad (4)$$

i on tilavuuden vaihtelumäärä, c_a on alkuperäinen konsentraatio ja c_e on haluttu loppukonsentraatio.

Lisäksi tarvittava kaasumäärä inertointii voidaan laskea kaavalla:

$$V_n = i \cdot V_b \quad (5)$$

missä V_b on säiliön tilavuus ja i tilavuuden vaihtelumäärät. (Hoppe & Jaeger 2005.)

5 PUSKUTANKIN NYKYINEN TILANNE PELKISTÄMÖLLÄ

Pelkistetyn liuoksen puskuissa autoklaavista käytetään typpeä. Autoklaavin paineen laskiessa alle 8 baarin avautuu typen syöttö autoklaaviin ja sivupuskuventtiili. Typpeä virtaa aluksi $120 \text{ m}^3/\text{h}$ nopeudella, kymmenen minuutin jälkeen virtaus laskee $20 \text{ m}^3/\text{h}$. Lopuksi autoklaavin paineen ollessa noin yksi baari, ei liuosta enää juurikaan virtaa puskutankkiin, jolloin puskuksen voidaan kuitata valmiiksi. Puskutankista käytetään myös nimitystä aputankki tai puskusäiliö. Mikäli autoklaavissa on pelkistetty tarpeeksi pelkistysjaksoja, tapahtuu pusku autoklaavin pohjasta, jolloin pulverit pusketaan aputankkiin. Liuos tulee autoklaavista puskutankin yläosaan kehälle. Säiliössä on ylivuotoputki, jonka kautta ylimääräinen liuos pääsee pois ylitäytössä. Pumppaus puskutankista tapahtuu joko liuospumppausena alakartion yläosasta tai puskutankin alayhteestä, mikäli kobolttipulveri halutaan pumpata pestäväksi edemmäksi prosessiin. Pulveripuskun jälkeen pulveri pestään vedellä sekoittajan avulla, jonka jälkeen pulverit pumpataan prosessin seuraavaan vaiheeseen.

Suojakaasuna käytettävä hiilidioksidi syötetään puskutankkiin kolmesta eri kohdasta, kaasun virtaus on yhteensä noin $60 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Puskutankin kanteen menevän hiilidioksidi linjaan kuvassa 3 on kytketty typpivirtaus, tällä virtausnopeus on $5 \text{ l}/\text{min}$ eli $0,3 \text{ Nm}^3/\text{h}$.



KUVA 3. Puskutankin kanteen menevät typpi ja hiilidioksidi. (Karttunen 2023)

Kaasunpesurille meneviin linjoihin hiilidioksidivirtaus on $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Hiilidioksidivirtaus puskutankkiin ja pesurin linjoihin säädetään käsiventtiilien avulla. Tämän vuoksi virtaukset voivat vaihdella riippuen puskutankista. Puskutankista lähtee linjat kaasunpesurille, jossa erotetaan mahdollisesti mukana kulkeutuva pelkistynyt liuos ja kiintoaine. Pesurille lähtevissä linjoissa hiilidioksidi kytkeä on putkien alkupäässä, joka nähdään kuvassa 3. Huomioitavaa on pelkistetyn liuoksen lämpötila, joka on noin $150 \text{ }^\circ\text{C}$ astetta. Liuoksen tullessa normaaliin ilmanpaineeseen, neste höyrystyy ja myös samalla inertoi puskutankkia.



KUVA 4. Linja puskutankista kaasunpesurille. (Karttunen 2023)

6 KÄYTÄNNÖN KOKEET

Typellä inertointia varten suunniteltiin käytännön kokeet osaston prosessi-insinöörin kanssa. Tavoitteena oli selvittää, saako typellä puskutankin happitason tarpeeksi alas ja voiko ilma typpeä raskaampana päästä laskeutumaan puskusäiliöön kaasunpesurin kautta. Kolmesta puskutankista kokeeseen valikoitui säiliö, johon kytkentöjen tekeminen typelle oli helpoin tehdä. Kokeessa typen virtausmäärät pidettiin vakiona. Happipitoisuuksia tarkkailtiin säiliön kansiyhteen kautta ja kaasunpesurin piipusta. Mittauksissa käytettiin Dräger X-am 8000-monikaasumittaria. Kaasumittariin on mahdollista asentaa letku, jolloin sillä voidaan mitata pitoisuuksia kauempaa. Kokeessa letku tiputettiin säiliön kansiyhteestä sisälle ja happipitoisuutta mitattiin eri korkeuksilta.

6.1 Kaasumäärän laskeminen kokeessa käytettävän puskutankin inertoinnissa

Opinnäytetyön kohteena olevan puskutankin kaasuatmosfäärin tilavuus vaihtelee aina prosessin tilanteen mukaan. Liuospinta vaihtelee pumppauksien ja puskujen takia ja laskettaessa tarvittavaa inertointimäärää tulee kuitenkin käyttää tyhjän säiliön tilavuutta turvallisuuden varmistamiseksi. Inertointia ei voida suorittaa alhaaltapäin liuosinnan vuoksi, eikä näin ollen voida käyttää syrjäyttävää inertointia tulo- ja lähtöliitännöiden ollessa lähellä toisiaan. Laimennusinertoinnissa säiliön kaasuatmosfäärin tulisi vaihtua 3,5 kertaa. Puskusäiliön tilavuuden ollessa 30 m^3 , tarvittava inertointi määrä olisi 105 m^3 . Nykyisellä $60 \text{ Nm}^3/\text{h}$ virtauksella puskutankissa kaasuatmosfääri olisi vaihtunut 3,5 kertaa 105 minuutissa. Kyseinen laskutapa on kuitenkin tarkoitettu, mikäli säiliö olisi esimerkiksi täynnä vetyä ja se haluttaisiin saattaa turvallisesti tilaksi. Tarkoituksenmukaisempaa onkin laskea tarvittava inertointimäärä happipitoisuuden laskemiseksi. Laskukaavana voidaan käyttää laimennusinertointiin tarkoitettua kaavaa, jolla voidaan laskea tarvittava säiliön kaasutilavuuden vaihtumismäärät halutun happikonsentraation laskemiseksi.

Mikäli happikonsentraatio halutaan laskea ilman 21 til-% alle vedyn LOC-rajan 5 til-% tulee arvoksi 1,43. Vedyn LOC-rajassa tulee huomioida lämpötila ja inertointiin käytettävä kaasu. Lämpötilan nousu laskee LOC-rajaa. Typellä LOC-rajana on 5 til-%, joka on hieman matalampi kuin hiilidioksidia käytettäessä 5,2 til-%. Panostussäiliöön tulevan liuoksen lämpötila on noin $160 \text{ }^\circ\text{C}$, jolloin LOC-rajana laskee 1-2 til-%. Laskennassa käytettiin 4 til-% LOC-rajaa. Säiliön tilavuuden ollessa 30 m^3 , tulee inertointiin käytettävän kaasun määräksi 50 Nm^3 . (Liite 1).

6.2 Lähtötilanne

Puskutankin happipitoisuus mitattiin nykyisillä kytkennöillä eli hiilidioksidi virtauksilla säiliön kanteen ja kahteen kaasunpesurille menevään linjaan. Mittauksen tavoitteena oli selvittää kuinka tehokkaasti säiliö inertoituisi nykyisillä kytkennöillä. Mitattaessa säiliö oli ollut poissa käytöstä, ja säiliöön menevät kaasut olivat olleet kiinni. Happipitoisuus oli kuitenkin alle ilman happipitoisuuden säiliön tiiveyden takia. Happipitoisuuden laskettua autoklaavista puskettiin vettä puskutankkiin. Näin simuloitiin oikeaa tilannetta, jossa säiliön kaasutilavuus pienenee. Puskun jälkeen voitiin mitata kaasutilavuuden pienenemisen vaikutus happipitoisuuteen puskutankissa ja kaasunpesurilla. Lähtötilanteen tulokset on esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Puskutankin happipitoisuus hiilidioksidia käytettäessä

Aika (min)	Mittaus syvyys (m)	Happi pitoisuus (til-%)	CO ₂ pitoisuus (til-%)	N ₂ /CO ₂ virtaus (Nm ³ /h)	Mittauspaikka
0	2	16.8	0	0	Kansiyhde
1	2	16.1	2.9	50	Kansiyhde
2	2	15.9	4	50	Kansiyhde
3	3	15.6	4.95	50	Kansiyhde
4	3	15.4	>5	50	Kansiyhde
15	3	13	>5	50	Kansiyhde
20	3	12.3	>5	50	Kansiyhde
28	3	10.7	>5	50	Kansiyhde
35	2	9.7	>5	50	Kansiyhde
40	2	8.9	>5	50	Kansiyhde
Mittaukset autoklaavilta pusketun veden jälkeen					
70	2	2	>5	50	Kaasunpesuri
75	2	0.7	>5	50	Kansiyhde

Mittauksien aikana huomattiin, että hiilidioksidi pitoisuus nousi nopeasti ja oli neljän minuutin jälkeen yli 5 til-%. Säiliön happipitoisuus laski tasaisesti ja oli 40 minuutin kohdalla 8.9 til-%. Autoklaavilta pusketun veden jälkeen happipitoisuudet olivat puskutankissa ja kaasunpesurilla jo selvästi alle LOC-ajan.

6.3 Tulokset kokeesta 1

Kokeessa mitattiin säiliön happipitoisuutta typpeä käytettäessä. Kaikkiin kolmeen kaasulinjaan vaihdettiin hiilidioksidin tilalle typpi. Säiliö oli tuulettunut ennen kokeen aloitusta ja happipitoisuus vastasi ilman happipitoisuutta. Mittaukset on esitetty taulukossa 2.

TAULUKKO 2. Puskusäiliön happipitoisuudet typpeä käytettäessä

Aika (min)	Mittaus syvyys (m)	Happi pitoisuus (til-%)	N ₂ kok.virtaus (Nm ³ /h)	Mittauspaikka
0	3	20.9	0	Kansiyhde
3	3	19.8	81	Kansiyhde
10	3	19.5	81	Kansiyhde
20	3	19.8	81	Kansiyhde
30	3	20.3	81	Kansiyhde
50	1	19.4	81	Kansiyhde
55	4	18	81	Kaasunpesuri
90	2	18.9	81	Kansiyhde
150	4	17	81	Kaasunpesuri
240	2	18.5	81	Kansiyhde

Taulukosta 2 voidaan selkeästi tulkita, että typen avulla puskusäiliön happipitoisuutta ei saatu laskettua 1-2 % enempää. Kaasulinjat menevät säiliön yläosaan ja typen ominaispainon ollessa ilmaa matalampi, nousee se säiliöstä pois. Kaasunpesurilla saatiin mitattua hieman matalampia happipitoisuuksia, mutta myös nämä jäivät korkeiksi. Mittaustulokseen saattoi vaikuttaa mittausyhteen ja mittarin läheisyys, jolloin ilmaa pääsi piippuun sisälle ja tämä on voinut vääristää tuloksia kaasunpesurilla.

6.4 Tulokset kokeesta 2

Saatujen tuloksien perusteella päätettiin tehdä toinen koe, jossa puskusäiliön kanteen menevään kaasulinjaan laitettiin hiilidioksidivirtaus ja kaasunpesurille meneviin linjoihin typpivirtaus. Tämän avulla haluttiin havainnoida ilmaa raskaamman hiilidioksidin vaikutusta happipitoisuuteen ja varmistua, että

hiilidioksidi ei lähde kulkeutumaan kaasunpesurille ennen kuin puskusäiliö on täyttynyt hiilidioksidista. Kaasujen virtaukset pidettiin kokeen aikana vakiona.

Kokeen alussa autoklaaviin otettiin vettä sisälle, joka puskettiin myöhemmin typen avulla puskutankkiin. Tällä haluttiin simuloida oikeaa tilannetta. Veden lämpötila oli huomattavasti matalampi kuin pelkistetyn liuoksen, joten lämmön vaikutusta kaasujen käyttäytymiseen ei voitu todeta kokeen aikana.

TAULUKKO 3. Puskusäiliön happipitoisuudet hiilidioksidia ja typpeä käytettäessä

Aika (min)	Mittaus syvyys (m)	Happi pitoisuus (til-%)	CO ₂ pitoisuus (til-%)	N ₂ /CO ₂ virtaus (Nm ³ /h)	Mittauspaikka
0	3	20	0	0	kansiyhde
0	2	15	0	55/19	kansiyhde
0	1	15.5	0	55/19	kansiyhde
1	3	19	2	55/19	kansiyhde
2	3	19	2.3	55/19	kansiyhde
3	3	19	3.6	55/19	kansiyhde
5	4	18.6	4.7	55/19	kansiyhde
8	3	18	>5	55/19	kansiyhde
10	3	17.4	>5	55/19	kansiyhde
28	2	18	0.82	55/19	kaasunpesuri
47	1	14.2	>5	55/19	kansiyhde
47	2	13.8	>5	55/19	kansiyhde
47	3	13.5	>5	55/19	kansiyhde
Mittaukset autoklaavilta pusketun veden jälkeen					
60	3	6.6	>5	55/19	kaasunpesuri
70	2	2	>5	55/19	kansiyhde

Jälkimmäinen koe suoritettiin vuorokausi ensimmäisen kokeen jälkeen. Happipitoisuus oli valmiiksi matala yhden ja kahden metrin syvyydessä. Tämä johtunee edellisessä kokeessa käytetystä typestä, jota oli jäänyt säiliön yläosaan. Kaasunpesurille lähtevät linjat menevät puskusäiliön sisälle, joten yläosaan on mahdollista jäädä kaasutasku. Käytettäessä hiilidioksidia kannen kaasulinjassa, havaittiin

selvä happipitoisuuden aleneminen 47 minuutin kohdalla. Lisäksi hiilidioksidia alkoi ilmaa raskaampana välittömästi kerääntyä säiliöön, kun kaasulinja oli avattu. Monikaasumittari ei mitannut yli 5 % hiilidioksidipitoisuuksia, joten hiilidioksidin todellista määrää ei tiedetty. Happipitoisuuden lasku tosin ilmaisee hiilidioksidipitoisuuden nousua. Kaasunpesurilla hiilidioksidi ja happipitoisuudet eivät olleet muuttuneet paljoa 28 minuutin aikana. Muutos tapahtui, kun autoklaavista puskettiin vedet puskusäiliöön, jolloin sen kaasutilavuus pieneni ja säiliössä nouseva vesi painoi kaasut pesurille. Happipitoisuuden muutokset olivat selvästi hitaampia kuin ainoastaan hiilidioksidia käytettäessä. Hiilidioksidi virtaus oli 2,5 kertaa pienempi, joten hapen syrjäyttämiseen kuluu kauemmin aikaa.

6.5 Kustannuslaskelmat

Mikäli kaasunpesurin linjojen inertointiin vaihdettaisiin hiilidioksidin tilalle typpihuuhtelu, saavutettaisiin tällä merkittäviä säästöjä ja myös hiilidioksidipäästöt vähenisivät. Vertailtaessa typen ja hiilidioksidin tämänhetkisiä tonnihintoja, on typpi 38 % halvempaa kuin hiilidioksidi. Pesurin linjoihin APU3 puskutankilla käytetään yhteensä 70 kg/h hiilidioksidia. Hiilidioksidimäärä on katsottu Umicorella käytössä olevasta RTDB (Real Time Data Base) prosessinohjausjärjestelmästä. Laskettaessa 100 % käyntiasteella vuosikulutukseksi saadaan 612 t/a. Typen kulutusta laskettaessa tulee huomioida kaasujen eri tiheys. Typen virtauksen ollessa samassa, pienemmän tiheyden vuoksi sitä kuluisi massayksiköissä vähemmän. Typeä kuluisi samalla virtauksella 394 t/a. Kustannussäästöä tästä syntyisi vuosittain noin 30 000 €. Puskutankkeja on kolme kappaletta, joista yleensä kaksi on käytössä. Puskutankkien käyntiaste riippuu tuotantotavoitteista, mitkä voivat vaihdella kuukausittain. Tehtäessä muutos molempiin puskutankkeihin muodostuisi tästä 60 000 € vuotuinen säästö. Mikäli typpi vaihdettaisiin myös puskutankin kanteen menevään linjaan, vähenisi hiilidioksidin kulutus vielä 194 t/a lisää. Kustannuksissa tämä tarkoittaisi 14 000 € lisää säästöä. Siirryttäessä kokonaan typen käyttöön teoreettiset kustannussäästöt olisivat kokonaisuudessaan 44 000 € vuodessa puskutankkia kohden.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Työn tavoitteena oli selvittää vaihtoehtoa hiilidioksidille aputankin suojakaasuna. Käytännön kokeessa puskutankin inertointiin käytettiin typpeä. Kokeessa kuitenkin huomattiin, että pelkällä typellä puskutankin happipitoisuutta ei saada laskettua tarpeeksi alas. Tämän vuoksi hiilidioksidi olisi syytä pitää puskutankin kanteen menevässä linjassa. Kaasun vaihdolla kaasunpesurin linjoihin saataisiin vähennettyä hiilidioksidipäästöjä ja tämä toisi myös kustannussäästöjä.

Umicorella on työohjeet jokaista tuotantolinjaa varten. Työohjeesta selviää työ- ja prosessinsäätöohjeita. Nykyisessä työohjeessa ei ole mainintaa suojakaasujen virtausmääristä, vain tieto autoklaavin puskujen lukituksista ilman hiilidioksidivirtausta. Yhtiön työohjeeseen olisi siis syytä lisätä tarvittavat suojakaasuvirtauksien määrät aputankkiin. Suojakaasujen oikealla säädöllä välttyttäisiin turhalta kaasujen kulutukselta ja kustannuksilta.

Mikäli hiilidioksidipäästöt vähennettäisiin kolmasosaan puskutankilla, vähentäisi tämä merkittävästi tehtaan nykyistä hiilidioksidin käyttöä. Umicoren laajennuksen YVA (Ympäristö Vaikutusten Arviointi) hakemuksen mukaan vuotuinen hiilidioksidinkäyttö on 1700 t/a (Ympäristöhallinnon verkkopalvelut 2022, 37.) Typen käytön lisäämisellä hiilidioksidin käyttöä saataisiin vähennettyä jopa 1200 t/a. Todellinen vähennysmäärä riippuu tuotannon määrästä.

Työssä keskityttiin puskutankin hiilidioksidin korvaamiseen, mutta autoklaavin ulospuhalluslinjan hiilidioksidin korvaaminen olisi myös mahdollista. Käytännön esimerkissä tämä oli käytössä Nornicellillä Harjavallassa ja olisi myös toteutettavissa Umicorella Kokkolassa. Kyseessä olisi putken inertointi, missä typen syöttö olisi putken alkupäässä lähellä autoklaavin ulospuhallusventtiiliä.

Työkokemuksestani prosessinhoitajana ja nykyisestä työstäni työnjohtajana pelkistämöosastolla oli iso hyöty tämän opinnäytteen tekemisessä. Työturvallisuus korostuu toimiessa räjähdysvaarallisten ja happea syrjäyttävien kaasujen kanssa. Näihin syventyminen oli motivoivaa ja varmasti auttaa itseäni kehittämään työturvallisuutta työpaikallani. Laitteet ja prosessi olivat tuttuja ja näiden toimintaan tutustumiseen ei tarvinnut aikaa käyttää.

Teoria antoi pohjaa sille, että aputankin kaasunpesurille meneviin linjoihin voitaisiin hiilidioksidi korvata typellä. Työhön sopivien ja käytännönläheisten lähteiden löytäminen oli haastavaa. Käytössä oli

Centria Finnan laajat tietokannat sekä henkilökohtainen tiedonhaun ohjausapu, mutta siitä huolimatta itselleni hyödyllisiä lähteitä löytyi niukasti. Höyryn käytöstä inertoinnissa ei materiaalia löytynyt ja tästä syystä hiilidioksidin korvaamisessa keskityttiin typpeen. Työn tilaajan hyvien kontaktien ansiosta höyryn käytöstä saatiin hyödyllinen käytännön esimerkki puhelinhaastattelulla. Haastattelun perusteella höyryn käyttö voisi toimia myös Umicorella. Tutkimuksessa höyryä ei päästy kokeilemaan käytännössä, koska koe olisi vaatinut rakenteellisia muutoksia säiliöön ja putkistolinjoihin.

Työssäni ei löydetty kokonaan korvaavaa vaihtoehtoa hiilidioksidille, tästä syystä höyryn käytön mahdollisuutta olisi syytä tutkia enemmän. Kustannuksiltaan höyry olisi Umicorelle edullisin vaihtoehto käytettäväksi. Hiilidioksidi on pelkistämöosastolla käytössä ainoastaan puskuatankeilla ja autoklaavin ulospuhalluslinjassa. Mikäli nämä korvattaisiin vaihtoehtoisella suojakaasulla, voitaisiin osastolla luopua hiilidioksidin käytöstä kokonaan.

LÄHTEET

- Antila, A-M., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H. & Pohjakallio, M. 2008. *Tekniikan kemia*. 10. uudistettu painos. Helsinki: Edita.
- Eskola, A., Rännäli, E. & Zhu, Y. 2022. *Kriittiset materiaalit teknologiateollisuudessa*. Teknologiateollisuus. Saatavissa: https://teknologiateollisuus.fi/sites/default/files/inline-files/Kriittiset%20materiaalit_Teknologiateollisuuden%20opas.pdf. Viitattu 16.5.2023
- Hoppe, T. & Jaeger, N. 2005. *Inerting, A Reliable and Effective Preventive Measure Against Explosions*, 39th Annual Loss Prevention Symposium. Atlanta, USA
- Hänninen, H., Karppinen, M., Leskelä, M. & Pohjakallio, M. 2018. *Tekniikan kemia*. 14., uudistettu painos. Helsinki: Edita.
- Keskikuru, P. 2022. *Kobolttipulverin valmistus*. Umicoren intrasivut. Saatavissa: https://sharepoint.fi.umicore.com/Toimintaj_rjestelm Viitattu 15.3.2023
- Luoma, R. 2023. R&D Manager puhelinhaastattelu. 3.4.2023. Nornickel Harjavalta OY, Harjavalta.
- Molnarne, M., Seifert, A. & Schroeder, V. 2014. *Explosion Protection according to the EU Directives using the Data from CHEMSAFE Database*. Procedia Engineering 84, 247–258. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.10.432>. Viitattu 16.2.2023
- Motiva. 2023. *Yhteishankkeesta lisävauhtia energiaa säästäviin investointeihin*. Saatavissa: https://www.motiva.fi/ajankohtaista/artikkelit/artikkelit_2023/yhteishankkeesta_lisavauhtia_energiaa_saastaviin_investointeihin.19972.news. Viitattu 17.2.2023
- Mäkinen, S. 2022. *Hiukkasen vedystä*. Vaasan ammattikorkeakoulu. Other publikation c31. Vaasa. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-5784-59-6>. Viitattu 15.3.2023
- Reinhardt, H-J. Himmen, H-R. & Kaltenecker, J. 2015. *Inerting in the chemical industry*. Linde GmbH. Saatavissa: https://www.boconline.co.uk/en/images/Inerting-in-the-chemical-industry_tcm410-166975.pdf. Viitattu 4.3.2023
- Rimmistö, T. 2020. *Co-uuton työohjeet*. Umicore intrasivut. Saatavissa : https://sharepoint.fi.umicore.com/Toimintaj_rjestelm Viitattu 16.3.2023
- Shang, R., Zhuang, Z., Niu, J., Han, Q., Li, G. & Zhang, P. 2023. *Experimental study on the lower flammability limit of N2 and CO2 diluted H2/CO/air mixtures at high initial pressure*. International journal of hydrogen energy, 48(1), pp. 393–406
- Höyry ja lauhdejärjestelmäkoulutus*. Spirax Sarco. Esite.
- Umicore. 2022a. Lehdistötiedote. Saatavissa: <https://www.umicore.com/en/newsroom/umicore-inaugurates-europes-first-battery-materials-gigafactory/> Viitattu 13.2.2023
- Umicore. 2022b. Lehdistötiedote. Saatavissa: <https://rbm.umicore.com/en/stories/umicore-and-powenco-establish-joint-venture-for-european-battery-materials-production/>. Viitattu 14.2.2023

Umicore. 2022c. Lehdistöiedote. *Umicore secures long-term renewable energy supply for its European battery materials precursor and refining hub through PPAs with Statkraft and Gasum*. Saatavissa: [2 PPAs for long-term renewable energy supply with Statkraft and Gasum | Umicore](#) Viitattu 5.3.2023

Valkama, J. 2017. *Räjähdyksvaarallisen tilan paineenkevennys*. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:NBN:fi:tty-201709251956>. Viitattu 17.2.2023

Ympäristöhallinnon verkkopalvelut. 2022. Etelä-Pohjanmaan ELY- keskus. *Umicore Finland OY pCAM laajennus YVA-ohjelma*. Saatavissa: https://www.ymparisto.fi/sites/default/files/documents/YVAohjelma_Umicore.pdf. Viitattu 4.5.2023

Zhang, S., Wen, X., Guo, Z., Zhang, S. & Ji, W. 2023. Experimental study on the multi-level suppression of N₂ and CO₂ on hydrogen-air explosion. *Process safety and environmental protection*, 169, pp. 970-981. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.11.069>. Viitattu 21.2.2023

Puskusäiliön kaasumäärän laskeminen

Kaasutilavuuden vaihtelumäärä 25 °C.

$$i = \ln (c_a/c_e)$$

(4)

$$i = \ln (20,9/5) = 1,43$$

Linden inertointioppaan mukaan LOC-raja laskee 0,5–1% 100° C astetta kohden.

Laskettaessa kaasumäärä 4 til-% LOC arvolle, saadaan:

$$i = \ln (20,9/4) = 1,65$$

tarvittava kaasumäärä on 1,65 kertaa säiliön tilavuus:

$$1,65 * 30 \text{ m}^3 = 50 \text{ Nm}^3$$