



Hapon talteenoton haihdutuslinjojen optimointi

Samuli Karru

Opinnäytetyö
Huhtikuu 2012
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikan suuntautuminen
Tampereen ammattikorkeakoulu

Tampereen ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikan suuntautuminen

Tekijä	Samuli Karru
Työn nimi	Hapon talteenoton haihdutuslinjojen optimointi
Sivumäärä	44 + 3
Valmistumisaika	5/2012
Työn ohjaaja	Lehtori Torolf Öhman
Työn tilaaja	Sachtleben Pigments Oy, valvojana Jan Pettersson

TIIVISTELMÄ

Tämä opinnäytetyö tehtiin toimeksiantona kemianalan yritykselle Sachtleben Pigments Oy. Tutkimus tehtiin yrityksen hapon talteenotto-osastolla koskien lähinnä osastolla olevia haihdutuslinjoja.

Tarkoituksena oli haihdutuslinjojen optimointi. Tämä vaati tietoa käytetyistä tekniikoista ja prosesseista. Olen työssäni esitellyt tärkeimpiä kohtia, jotka haihdutuslinjoihin liittyvissä prosesseissa ovat vaikuttamassa lopputulokseen, ja täten lähestynyt optimoimisen mahdollisuuksia. Kun tunnetaan haihdutuslinjat ja muut yksityiskohdat paremmin, ajoparametrien säätämisen ymmärtäminen on helpompaa.

Itse optimoiminen onkin pääasiassa eri asetuksien ja ajoparametrien testausta, siis valmiilla laitteilla säätämistä ja vertailua. Mittauksien ja laskelmien jälkeen löytyi tuloksia, joiden avulla prosessi voidaan saada paremmaksi. Keskeinen tekijä optimaalisen ratkaisun etsimisessä oli haihteen määrän määrittäminen laskemalla. Tämän perusteella eri tehokkuudet ja kulutukset oli helpompi vertailla.

Jokaisen koeajovaiheen jälkeen tehtiin muutoksia haihdutusprosessin ajo-ohjearvoihin, jotta kokeissa olisi saatu tuloksia erilaisista asetelmista. Näistä koeajoista pystyttiin heti erottamaan joitain haittoja ja etuja ajettaessa haihdutuslinjoja.

Työssä on koeajojen lisäksi myös selvitetty esimerkiksi taustatekijöitä, jotka vaikuttavat haihdutusprosessiin.

Työstä on poistettu luottamukselliset tiedot.

Avainsanat: Haihdutuslinja, optimoiminen, rikkihappo, kierrätys, titaanidioksidi

Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Chemical Engineering
Option of Chemical Engineering

Writer	Samuli Karru
Thesis	Optimization of acid recovery's evaporation lines
Pages	44 + 3
Graduation Time	5/2012
Thesis Supervisor	Lecturer Torolf Öhman
Co-operating Company	Sachtleben Pigments Oy, supervisor Jan Pettersson

ABSTRACT

This thesis was completed as an assignment of the chemistry field corporation Sachtleben Pigments Oy. The research was done in the corporation's acid recovery department concerning mainly the evaporation lines there.

The purpose was the optimization of the evaporation lines. This required knowledge of the techniques and processes used. I have presented the main points of evaporation line related processes, which affect the results. So I came closer to the possibilities of optimization. When the evaporation lines and other details are known better, then understanding the adjusting of the process setpoint parameters is easier.

Optimization itself is actually testing the different adjustments and setpoint parameters that can be adjusted and compared with existing devices. After measurements and calculations results were found that can make the process better. An essential factor in searching for the optimum solution was the quantifying of the amount of evaporation. Based on this, it was easier to compare the different efficiencies and consumptions.

After each test run phase changes were made to the evaporation process setpoint values to get results from different settings. From these test runs, we could immediately find some advantages and disadvantages when driving the evaporation lines.

In addition to test runs in this thesis the background factors that affect the evaporation process have been explained.

Confidential information has been removed from the thesis.

Keywords: Evaporation line, optimization, sulfuric acid, recycling, titanium oxide

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	6
2 YRITYKSEN ESITTELY	6
2.1 Yrityksen esittely	6
2.3 Yrityksestä yleensä	7
3 TITAANIDIOKSIDI	7
4 TITAANIDIOKSIDIN VALMISTUS.....	8
4.1 Ilmeniitin kuivaus ja jauhatus.....	8
4.2 Reaktio ja liuotus	9
4.3 Pelkistys, jäähdytys ja kiteytys	9
4.4 Väkevöinti haihduttamalla ja saostus	9
4.5 Puhdistus.....	10
4.6 Kalsinointi ja loppukäsittely.....	10
5 RIKKIHAPPO	11
6 RIKKIHAPON KIERRÄTYS.....	12
7 HAIHDUTUS	13
7.1 Haihdutuksen tekniikoita.....	14
7.2 Sarjahaihdutus	16
7.3 Kiertohaihduttimet	17
8 LÄMMÖNSIIRTO	18
8.1 Lämmönsiirtimet	19
8.2 Lämmönsiirtimeen valinta.....	19
8.3 Vaippaputkilämmönsiirrin	19
8.4 Konvektiokerroin.....	20
9 HÖYRY	21
10 LAUHDUTUS	22
10.1 Suihkulauhdutin.....	23
11 PUMPUT	23
11.1 Keskipakopumput.....	24
11.2 Kiintoaineita sisältävät suspensiot.....	25
11.3 NPSH (Net positive suction head)	25
12 HAPON TALTEENOTTO-OSASTO	26
12.1 Yleistä.....	26
12.2 X.....	27
12.3 Kiteytys.....	27

12.4 Rikkihapon väkevöinti (haihdutusprosessi yleensä)	27
12.5 Ensimmäinen ja toinen haihdutusvaihe H1 ja H2	28
12.6 X %:sen rikkihapon suodatus	28
12.7 Kolmas haihdutusvaihe H3.....	29
12.8 X %:sen rikkihapon suodatus ja käsittely.....	29
13 KOESUUNNITELMA.....	30
13.1 Haihdutusvaiheet H1 ja H2.....	31
13.2 Haihdutusvaihe H3	31
13.3 Muuta tärkeää	32
14 KOEAJOT	32
15 KOEAJOJEN TULOKSET.....	32
15.1 RALAS.....	33
15.2 Haihdutusvaiheet H1 ja H2.....	33
15.2.1 Kapasiteetti ja höyryn hyöty	33
15.3 Haihdutusvaihe H3	35
15.3.1 Kapasiteetti ja höyryn hyöty	35
16 PÄÄTELMÄT JA JATKOSUUNNITELMAT	36
16.1 Haihdutusvaihe H1 ja H2.....	36
16.2 Haihdutusvaihe H3	36
LÄHTEET.....	38
LIITTEET	39

1 JOHDANTO

Titaanidioksidin valmistuksessa tarvitaan rikkihappoa, jota monista syistä kannattaa myös kierrättää, mikäli tämä on mahdollista taloudellisista tai muista prosessissa esiintyvistä syistä. Tässä prosessissa käytettyä rikkihappoa on mahdollista kierrättää taloudellisesti.

Tässä opinnäytetyössä tutkin Sachtleben Pigments Oy:n Porin tehtaassa rikkihaponkierrätyspisteen haihduttimien toimintaa löytääkseni parhaat mahdolliset asetukset prosessiin jatkuvassakin haihduttimien käytössä.

Haihduttimet ovat osana suurempaa kokonaisuutta, josta edetään kohti yksityiskohtaisempia tapoja optimoida käytössä olevaa laitteistoa ja ajoparametreja. Työssä on käsitelty asiat, jotka ovat konkreettisia juuri tässä prosessissa. Nämä tiedot ovat kuitenkin myös yleispäteviä monessa muussakin prosessissa kemiantekniikan luonteenomaisuutensa takia.

Teimme tehtaalla useamman koeajon, joiden tuloksista on kooste raportin loppuvaiheissa. Näillä tuloksilla on merkitystä haihdutuslinjojen optimaalisessa kehityksessä ja haettujen ajoparametrien hankinnassa.

2 YRITYKSEN ESITTELY

2.1 Yrityksen esittely

Sachtleben GmbH nimeä käytettäessä puhutaan titaanidioksidin valmistukseen keskittyvästä yhteisyrityksestä, johon kuuluvat Porissa sijaitseva Sachtleben Pigments Oy, sekä Saksan Duisburgissa sijaitseva Sachtleben Chemie GmbH. Yhtiön pääomistaja on amerikkalainen suuryritys Rockwood Holdings Inc., joka omistaa 61 % yhtiöstä. Loput 39 % omistaa Kemira Oyj. Keskityn lähinnä kertomaan Porin tehtaalla tapahtuvasta toiminnasta, varsinkin hapon talteenotto-osastosta. (Sachtleben Pigments Oy, dia)

2.2 Historiaa

Porissa titaanidioksidin valmistus aloitettiin jo huhtikuussa vuonna 1961 eli lähes tasan 50 vuotta sitten nimellä Vuorikemia Oy. Duisburgissa Sachtlebenillä titaanidioksidin valmistus aloitettiin myös jo 1962. Varhaisin reaktio panostettiin Porissa 10. huhtikuuta. Tuolloin oli käytössä yksi tehdas (tehdaslinja) ja lähes koko tehdasta ohjattiin käsin, automaatiota ei juurikaan ollut. Vuonna 1968 tehtaasta osti Rikkihappo Oy, joka vuonna 1972 vaihtoi nimeä Kemiraksi. Kemira omistikin tehtaasta aina vuoteen 2008 kunnes syyskuussa tehdas siirtyi suurimalta osin amerikkalaisen Rockwoodin omistukseen. Nykyisin Porin tehtaalla TiO₂-pigmenttiä tuotetaan neljässä tehdaslinjassa, pitkälti automatisoituna. (Tikka 2011, 4)

2.3 Yrityksestä yleensä

Sachtlebenillä työskentelee 550 henkilöä Porissa ja 1150 henkilöä Duisburgissa. Porissa valmistetaan pääasiassa rutiili titaanidioksidia ja Duisburgissa taas anataasi titaanidioksidia. Sachtlebenin myynti painottuu pääosin Eurooppaan, mutta myös lähes kaikkialle muuallekin maailmaan jossain määrin. Liikevaihto yrityksellä on tänä päivänä noin 710 milj. euroa vuodessa. Vaikka Sachtleben GmbH:n selvä painopiste on titaanidioksidin valmistus, valmistaa se myös muitakin tuotteita. Näihin kuuluvat mm. bariumsulfaatti ja sinkkisulfidi. Ferrosulfaattia syntyy sivutuotteena, ja sitä käytetään rautaoksidipigmenttien raaka-aineena, lannoitteissa, rehun lisäaineena sekä vedenpuhdistuskemikaalina sellaisenaan tai kehittyneempien vedenpuhdistustuotteiden raaka-aineena. (Sachtleben GmbH)

3 TITAANIDIOKSIDI

Titaanidioksidi (TiO₂) eli titaanivalkea on puhtaanvalkoinen titaanin ja hapen kemiallinen yhdiste. Sen moolimassa on 79,9 g/mol, kiehumislämpötila: 2500-3000°C, sulamislämpötila: 1855°C, suhteellinen tiheys (vesi=1): 3.9-4.3. Titaanidioksidi on kemiallisesti inertti yhdiste, eli se ei reagoi kemiallisesti muiden aineiden kanssa.

Sitä käytetään maalien valkoisen pigmentin lisäksi pigmenttinä muoveissa, papereissa, kartongeissa, meikeissä ja painoväreissä. Sitä käytetään myös lääketeaineiden täyteaineena, karamelleissa, kahvileivissä, ravintolisissä (E-koodi E171), aurinkokennoissa ja itsepuhdistuvissa ikkunalaseissa. Titaanidioksidi ei liukene veteen, happoihin eikä emäksiin. Sen kiderakenteena voidaan erottaa rutiili (neulamainen, prismamainen kide) ja anataasi (muoto oktaedri). Titaanidioksidin tärkeimmät ominaisuudet ovat dispergoituvuus, kiiltävyys, peittokyky, säänkesto ja valkoisuus. (Pihkala 2011, 204)

4 TITAANIDIOKSIDIN VALMISTUS

Titaanidioksidipigmenttejä voidaan valmistaa kahdella eri menetelmällä: sulfaatti- tai kloridiprosessilla.

Kloridiprosessissa raakamateriaali kloorataan, jolloin muodostuu titaanitetrakloridia. Tetrakloridi hapetetaan kaasufaasissa titaanidioksidiksi ja pintakäsitellään kuten sulfaattiprosessissakin. (Titaanidioksidin valmistus)

Kerron sulfaattiprosessista enemmän, sillä sitä käytetään Porin tehtaalla. Pääraaka-aineina on ilmeniitti, rikkihappo, vesi ja rautaromu. Ilmeniitin kemiallinen koostumus vastaa molekyylikaavaa FeTiO_3 . Raaka-aineena käytetty ilmeniitti sisältää n. 45-55% TiO_2 :a lopun ollessa pääasiassa raudan oksideja. Sulfaattiprosessin aikana täysin musta jauhe muuttuu vitivalkoiseksi jauheeksi. Itse prosessi kestää melko kauan, noin 14-18 päivää valmistettavasta tuotteesta riippuen. Titaanidioksidin valmistuksen voi jaotella seuraavassa kuvattaviin päävaiheisiin.

4.1 Ilmeniitin kuivaus ja jauhatus

Tehtaalle tuotu ilmeniitti kuivataan ja jauhetaan. Ilmeniittirikaste on jollaisenaan tehtaalle tullessaan melko hienoa jauhetta, mutta sitä jauhetaan hieman lisää, jotta se reagoisi paremmin rikkihapon kanssa.

4.2 Reaktio ja liuotus

Kun ilmeniitti on kerran jauhettu oikeaan hiukkaskokoon, se panostetaan väkevän rikkihapon kanssa suuriin reaktoreihin, jossa reaktio käynnistetään tulistetun höyryn avulla. Voimakkaasti lämpöä vapauttava (eksoterminen) reaktio haihduttaa seoksessa olevaa vettä. Jo muutamien minuuttien kuluttua ilmeniitin ja rikkihapon seos jähmettyy kuivaksi massaksi, jossa rauta ja titaani ovat veden liukenevina sulfaatteina, titanyylisulfaattina (TiOSO_4) ja rautasulfaattina (FeSO_4).



Kuiva massa liuotetaan veden ja jäterikkihapon avulla.

4.3 Pelkistys, jäähdytys ja kiteytys

Liuoksessa oleva ilmeniitin 3-arvoinen rauta pelkistetään rautaromun avulla 2-arvoiseksi, jotta sen peseytyminen myöhemmin pigmentistä on mahdollista. Samalla osa liuoksen titaanista pelkistyy 4-arvoisesta 3-arvoiseksi, jolloin liuos värjäytyy lähes mustaksi. Liuoksen liukenemattomat kiintoaineet erotetaan selkeyttämällä. Selkeytetty liuos jäähdytetään, jolloin suuri osa raudasta kiteytyy ferrosulfaattina (FeSO_4), joka taas erotetaan liuksesta sakeuttamalla ja linkeamalla. Ferrosulfaatti on tärkeä sivutuote, joka syntyy prosessissa, ja se voidaan hyödyntää erikseen.

4.4 Väkevöinti haihuttamalla ja saostus

Seuraava prosessivaihe on haihdutus. Tässä vaiheessa liuosta väkevöidään poistamalla vettä kunnes saavutetaan tuotekohtaiset ohjearvot. Haihdutuksen jälkeen on vuorossa saostus. Saostuksessa pyritään erottamaan titaani prosessiliuoksesta hydrolyysin avulla. Titaaniliuoksille on tyypillistä, että titaani saostuu niistä liuosta keitetäessä titaanihappona, $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Liuosta keitetäessä titaanihappo saostuu näiden ytimien ympärille titaanidioksidihydraattina ($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Saostus saa aikaan ilmiön, jossa tummasta liuoksesta muodostuu valkeaa ti-

taanihydraattia. Suurin osa epäpuhtauksista jää tässä hydrolyysivaiheessa emäliuokseen.

4.5 Puhdistus

Seuraavaksi saostunut titaanidioksidihydraatti erotetaan liuoksesta suodattamalla. Suodatettu massa pestään sitten useammassa vaiheessa. Suodatuksen jälkeen kehikko siirretään pesuun, jossa imulla vesi imetään suodatetun kakun läpi. Yleensä muutaman tunnin kestäneen pesun jälkeen kakut irrotetaan kanakaista ja pudotetaan valkaisuusäiliöön. Valkaisuun käytetään mm. kiertoappoa. Valkaisuun jälkeen suoritetaan jälkipesu, jonka periaate on vastaava kuin esipesussa, eli imun avulla tapahtuva suodatus kakuksi, kakun pesu ja pudotus. Tämän kaiken tavoitteena on poistaa pigmentistä värilliset epäpuhtaudet. Tuote on nyt puhtaanvalkeaa, mutta sen ominaisuudet eivät vielä ole vaadittavat: se on liian hienojakoista ja lähestulkoon amorfista.

4.6 Kalsinointi ja loppukäsittely

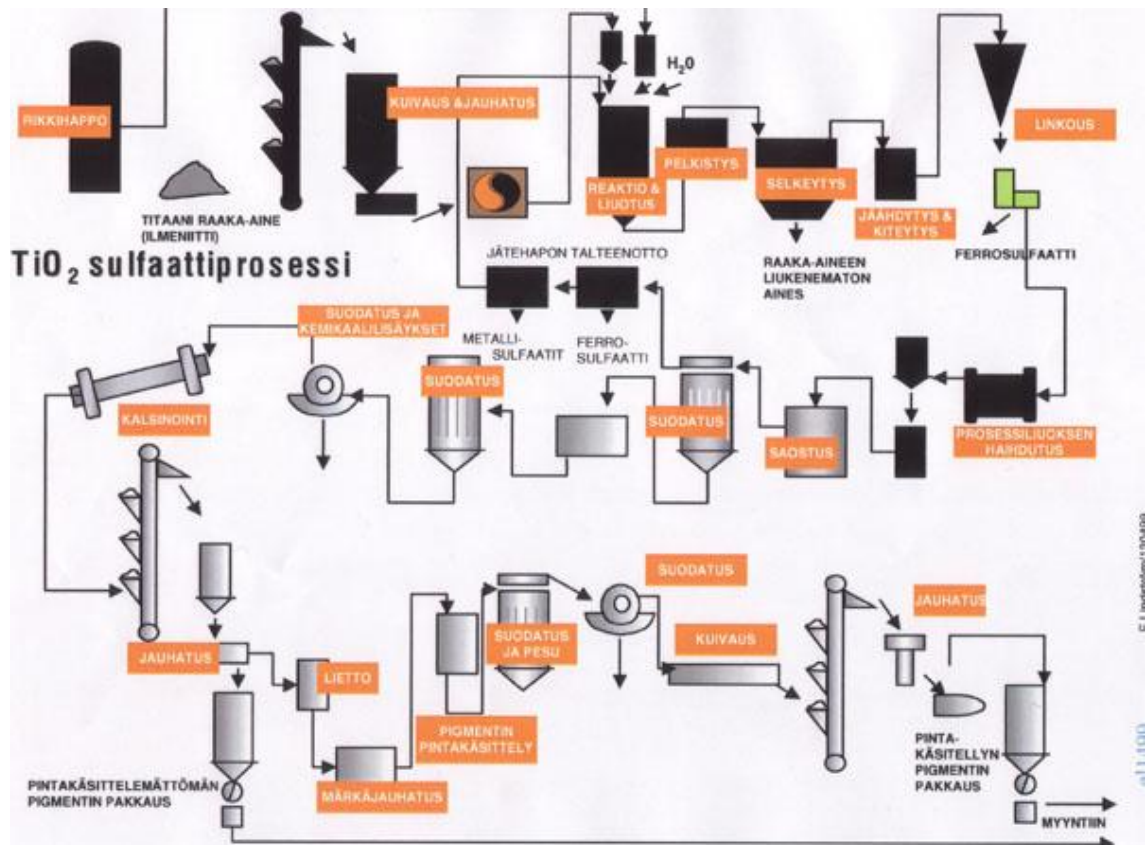
Puhtaaksi pesty massa johdetaan kalsinointiuuneihin, joissa amorfisesta titaanihappomassasta kehittyy lopullisia titaanidioksidipigmenttikiteitä. Kalsinointin uunit ovat verrattavissa sementtitehtaiden uuneihin, jotka ovat kiertouuneja. Kalsinointi sisältää kolme vaihetta, ensimmäisessä vaiheessa poistuu massan sisältämä kosteus, toisessa vaiheessa sulfaatit ja kemiallisesti sitoutunut vesi, ja kolmannessa vaiheessa tapahtuu kalsinoituminen, jossa yksittäiset kiteet saavuttavat lopullisen muotonsa ja ominaisuutensa.

Kalsinoinnin jälkeen on vuorossa jauhatus. Osalle anataasi-tuotteista suoritetaan kuivajauhatus, jonka jälkeen ne ohjataan pakkaukseen.

Muille anataasi-tuotteille, sekä rutiili-tuotteille suoritetaan vielä useampikin prosessivaihe. Tuotteille suoritetaan mm. pintakäsittely, jossa märkäjauhatuksessa toisistaan erotetut hiukkaset (0,15-0,25 mikrometriä) pinnoitetaan tuotteesta, ja sen käyttötarkoituksesta riippuen erilaisilla epäorgaanisilla aineilla. Pintakäsittelyn jälkeen suoritetaan käsittelypesu, jossa liete suodatetaan kehikoille, samoin

kuin esi- ja jälkipesussa ja pestään. Pesun jälkeen lietteen sakeus ja pH täsmätään.

Käsittelyn jälkeen seuraa vielä viimeinen kuivaus ja jauhatus. Kuivaus suoritetaan mekaanisesti suotimella ja sen jälkeen termisesti. Kuivauksen jälkeen tuote jauhetaan suihkumyllyssä. Tämän jälkeen tämäkin tuote on valmis pakkaukseen. (Pihkala 2011, 205-206; Tikka 2011, 6; Titaanidioksidin valmistus)



Kuvio 1, Titaanidioksidin sulfaattiprosessi (Titaanidioksidin valmistus)

5 RIKKIHAPPO

Rikkihappoa (vihtrilliöljy) tarvitaan siis tuotantolinjan alkupäässä ilmeniitin kanssa tapahtuvaan reaktioon. Seuraavassa 100%:sen rikkihapon yksityiskohtia: Sen moolimassa on 98,08 g/mol, kiehumislämpötila: n. 337 °C, sulamislämpötila: 10,5 °C, suhteellinen tiheys (vesi=1): 1,84 g/cm³.

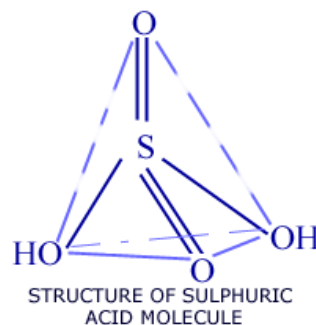
Väkevyys, paine ja muut tekijät vaikuttavat tietysti kiehumislämpötilaan, sulamislämpötilaan ja suhteelliseen tiheyteen. Ulkomuodoltaan se on kirkas, väritön

tai ruskea ja hajuton neste. Se liukenee täysin veteen ja liukenee useimpiin orgaanisiin liuottimiin.

Rikkihappo (H_2SO_4) on eniten käytetty teollisuuskemikaali. Sitä käytetään sellu- ja paperiteollisuudessa, kaivos- ja metalliteollisuudessa sekä kemianteollisuudessa muun muassa fosfaattien, lannoitteiden ja viskoosin valmistukseen titaanidioksidin ohella.

Kun rikkihappoa liukenee veteen, vapautuu runsaasti lämpöenergiaa. Tämän vuoksi rikkihappo, kuten kaikki muutkin hapot, laimennetaan aina siten, että happoa kaadetaan veteen. Koskaan ei saa kaataa vettä rikkihappoon, sillä silloin vesi voisi alkaa kiehua hapon pinnalla ja aiheuttaa roiskumista. Tästä juontuukin sanonta: *"Ensin vesi, sitten happo, muuten tulee käteen rakko."*

Rikkihappo haihtuu niukasti huoneenlämpötilassa, joten höyry ei yleensä ärsytä silmiä tai hengitysteitä. Rikkihappoa kuumennettaessa vapautuu kuitenkin höyryjä, jotka ärsyttävät ylähengitysteitä ja voivat aiheuttaa hengenahdistusta. Rikkihappo reagoi kiivaasti muun muassa useiden metallien kanssa, se syövyttää nopeasti esimerkiksi alumiinia, kuparia ja niitä sisältäviä seoksia. (Työterveyslaitos)



Kuvio 2, Rikkihapon rakenne (City Collegiate)

6 RIKKIHAPON KIERRÄTYS

Koska jätehapon määrysten mukainen hävittäminen on kallistunut, on rikkihapon kierrätys tullut yhä kannattavammaksi prosessiksi, ja yhä useammat hapon kuluttajat kierrättävätkin sen. Kierrätyksen suosion kannalta olisi tärkeää, että pieniä määriäkin rikkihappoa voisi kierrättää, eikä se vaatisi niin suuria inves-

tointeja. Edullisemmaksi kierrätystä voi tehdä yhdistämällä kierrätyspisteitä useamman rikkihapon käyttäjän kesken.

(Hocking 2005, 280-282)

Erilaisiin kierrätettäviin rikkihappoyhdisteisiin on eri tekniikoita kierrätyksen suorittamiseksi. Esimerkiksi titaanidioksidin valmistuksessa syntyvässä kierrätettävässä aineessa on rautajäännöksiä, jotka poistetaan kiteyttämällä. Sitten vaihtoehtona muita epäpuhtauksia poistamaan on esimerkiksi suodatus. Väkevöiminen tapahtuu haihduttamalla. Laitteistoa voi kierrätykseen olla valtavasti.

7 HAIHDUTUS

Haihdutuksesta puhuessamme tarkoitamme erotusmenetelmää, jossa haihtuva liuos poistuu höyrynä haihtumattomasta liuoksesta lämpöä tai alipainetta hyödyntämällä. Normaali haihtuminen on merkitykseltään hieman eri asia, mutta silti, haihtuminen on aineen olomuodon muutos, jossa aine muuttuu nestemäisestä faasista kaasufaasiksi. Teollisuudessa haihdutuksen tavoitteena on usein liuoksen väkevöiminen. Tällöin tapahtuu samanaikaisesti sekä lämmön- että aineensiirtoa. Haihdutuksessa yleensä väkevöity liuos tai kiinteä aine on lopputuote. Toisinaan myös haihdutettu liuotin on lopputuote, esimerkiksi meriveden haihdutuksessa vesi. Myös jäteveden puhdistuksessa käytetään haihdutusta.

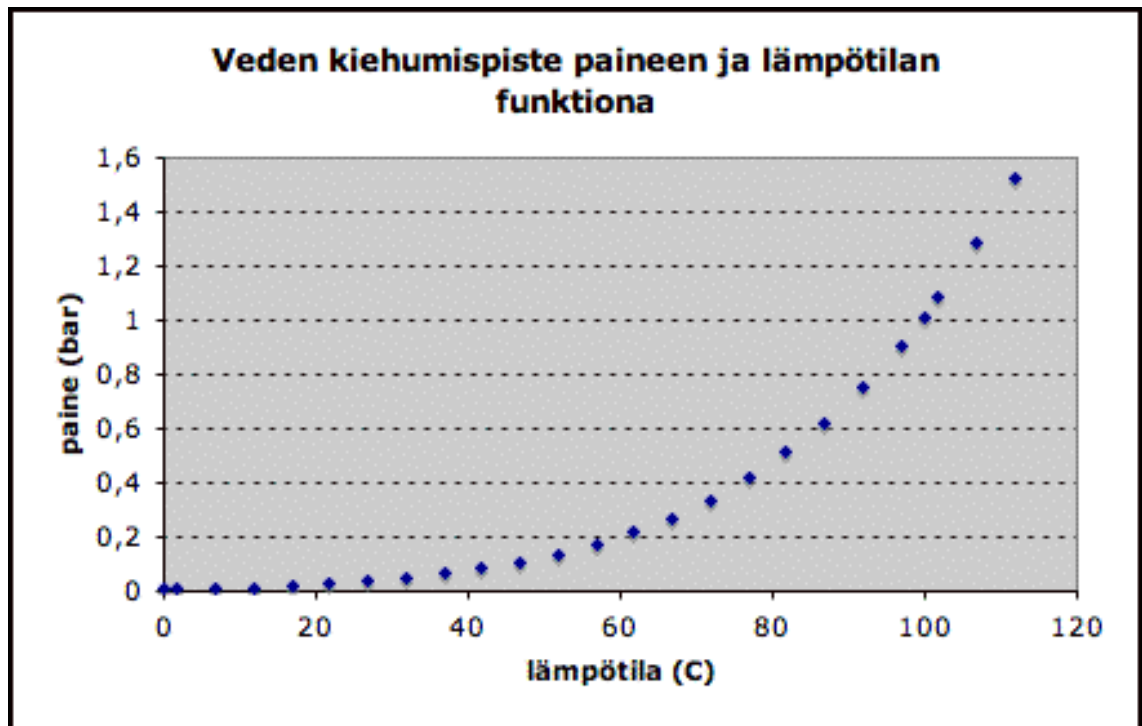
Taloudellisuuden kannalta tavallisessa haihdutuksessa on tärkeää tuntea käytetty höyrymäärä, jota käytetään haihdutukseen. Haihduttimen suorituskyky määritellään yleensä haihduttimen kapasiteettina, millä tarkoitetaan aikayksikössä haihtunutta ainemäärää.

7.1 Haihdutuksen tekniikoita

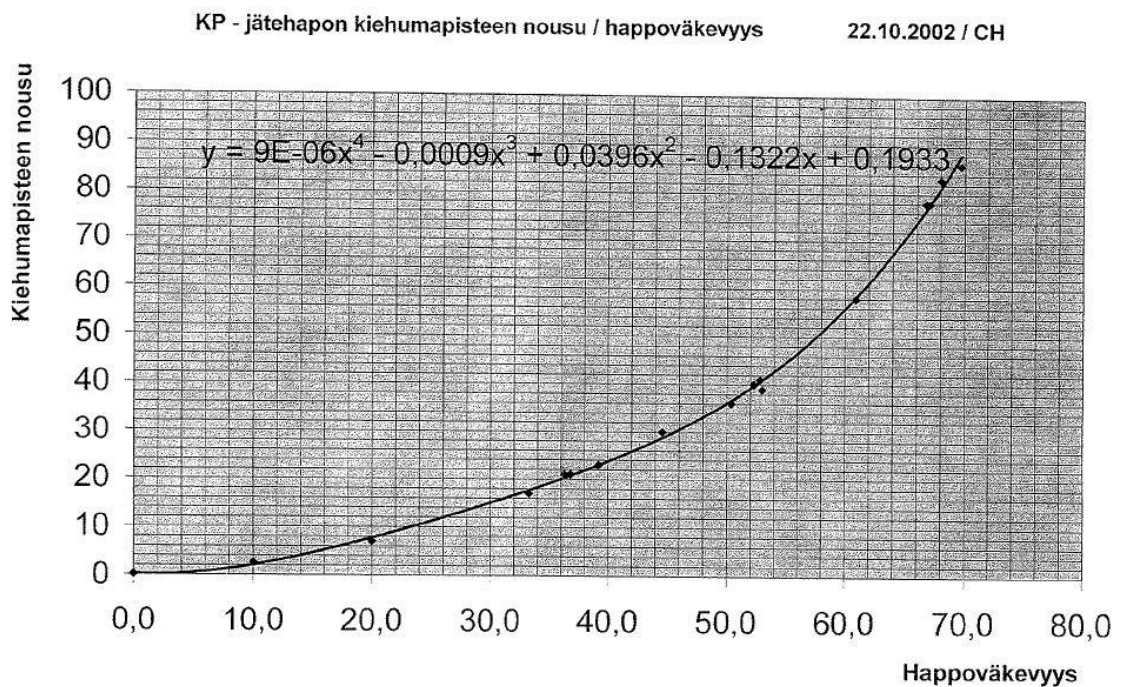
Haihdutuksessa tärkeä nesteen kiehumispiste riippuu haihdutettavasta aineesta, sen konsentraatiosta sekä haihduttimen paineesta. Käyttämällä alennettua painetta saadaan neste kiehumaan (höyrystymään, haihtumaan) alemmassa lämpötilassa. Alipainetta käytetään yleisesti lämpöherkkien aineiden haihduttamiseksi. Alipaineen muodostamiseen on tarjolla paljon tekniikaltaan erilaisia laitteita. Tavallisesti alipaineen muodostaminen tapahtuu ejektorin tai mekaanisten pumppujen avulla.

Ejektoreissa ei ole liikkuvia osia ja alipaineen aikaansaanti perustuu kaasun virtausnopeuden kasvattamiseen ja siitä aiheutuvaan paineen alenemiseen. Mekaanisissa pumpuissa pakotin sijaitsee epäkeskeisesti pumpun vaippaan nähden, jonka johdosta siipien syvyys vaihtelee pumpun pyöriessä. Tämän seurauksena siipien välinen tilavuus vaihtelee eri pyörimiskohdissa. Kun tilavuus kasvaa, muodostuu pakotinkammioon alipaine, ja pumppu imee kaasua kohteesta, jonne alipaine halutaan saada aikaan. Kun tilavuus alkaa pienentyä, alkaa kaasua puristua, jonka seurauksena se siirtyy pumpun poistokanavaan. (Holm 2010, 5-7)

Oheen olen liittänyt kuvioita, joista ilmenee alipaineen vaikutus ja konsentraation vaikutus kiehumispisteeseen (Kuvio 3&4). Alipaineen johdosta haihdutuslämpötilaa voi merkittävästi alentaa, koska nesteen kiehumispiste laskee alipaineen johdosta.



Kuvio 3, Veden kiehumispiste paineen ja lämpötilan funktiona (Holm 2010)



Kuvio 4, Kiehumapisteen nousu jätehapon konsentraation mukaisesti. (Sachtleben Pigments Oy, Jätehapon kiehumapisteen nousu)

Haihduttimen investointikustannus on normaalisti korkea, mikä johtuu lähinnä siitä, että lämmönsiirtopintana joudutaan käyttämään kalliita materiaaleja korroosion estämiseksi. Yksi keskeisimpiä tehtäviä jo haihduttimien suunnitteluvaiheessa on lämpöpintojen mitoitus. Lämpöpinnat on mitoitettava tarpeeksi suureksi, jotta haluttu tehokkuus saavutetaan. Toisaalta lämpöpintoja ei tulisi ylimitoitaa investointikustannusten kasvun välttämiseksi. Kun tunnetaan eri arvoja, (esim. lämpövirta, SI-yksikkö W) voidaan laskea muitakin oleellisia arvoja (vaikka lämpöpinnat) seuraavalla kaavalla:

$$\Phi = k \times A \times \Delta T \quad (2)$$

jossa Φ on lämpövirta aikayksikössä lämmönsiirtopinnan läpi [W]

k lämmönläpäisykerroin [W/(m² × K)]

A haihduttimen pinta-ala (lämpöpinnat) [m²]

ΔT fluidien välinen lämpötilaero [K]

Haihdutus ei välttämättä ole aivan niin yksinkertaista kuin yllä oleva kaava antaisi ymmärtää, erilaiset lämmitykset ja erilaiset lauhdutusjärjestelyt tuovat hieman monipuolisuutta laitteistoa suunnitellessa.

Mikäli väkevöitävä liuos tulee haihduttimeen kiehumislämpötilassaan, haihduttimessa on koko lämpövirta käytettävissä liuoksen höyrystämiseen. Jos syöttö on alle kiehumispisteensä, osa lämmöstä kuluu ensin fluidin kuumentamiseksi kiehumispisteeseen.

Lämpö, millä liuos lämmitetään kiehumispisteeseen ja liuoksen höyrystäminen tapahtuu, saadaan usein höyrystä esimerkiksi vaippaputkilämmönsiirtimen avulla. Voidaan sanoa, että kaikissa haihdutintyyeissä on käytössä jonkinlainen lämmönsiirtoputkisto.

(Pihkala 2011, 109-110; Holm 2010, 5-7)

7.2 Sarjahaihdutus

Haihduttimet ovat yleensä jatkuvatoimisia, lämmittämiseen käytetty höyry on

kallista ja käytetään yleensä lämmitykseen kuten meidän testaamissammekin haihduttimissa. Sarjahaihdutuksessa ensimmäisen vaiheen haihde hyödynnetään lämmitysväliaineena vaiheessa kaksi jne. II-vaiheen haihdutin on alemmassa paineessa kuin I-vaiheen haihdutin, jotta saadaan aikaan positiivinen lämpötilaero lämmönsiirtopinnoilla. I-vaiheen lämmityshöyryä kutsutaan primaarihöyryksi, kuten taas II-vaiheen höyryä sekundaarihöyryksi jne.

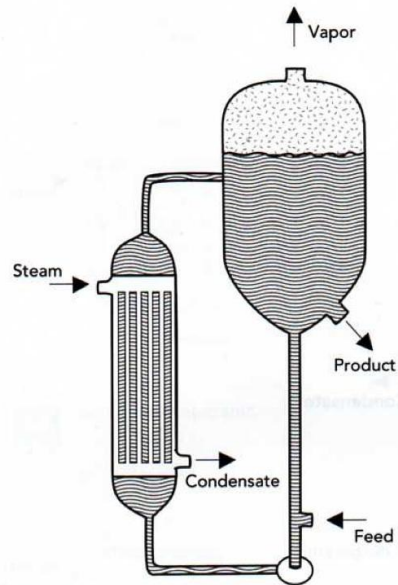
Taloudellisuus paranee vain tiettyyn yksikkömäärään saakka, koska esim. lämpöhäviötä ei voida eliminoida. Kapasiteetinkaan ei pitäisi kasvaa kun haihduttimia lisätään sarjaan. Lämpötilaero höyrystä lauhteeseen säilyy muuttumattomana, vaikka vaiheita lisätään. (Ojala 2009, 7-10)

7.3 Kiertohaihduttimet

Kiertohaihduttimissa haihdutuskammiossa on koko ajan nestettä, tuleva syöte sekoittuu kammiossa olevan nesteen kanssa ja seos kiertää tuubien läpi. Haihtumaton liuos poistuu tuubeista ja palaa takaisin haihdutuskammioon, joten vain osa haihdutuksesta tapahtuu kerralla. (Kauppi 2006, 24)

Käytössä olevat haihduttimet ovat pakkokiertohaihduttimia.

Pakkokiertohaihduttimissa liuos kierrätetään pumpun avulla ulkopuolisen lämmönsiirtimen läpi, jossa liuos lämmitetään yleensä höyryn avulla. Lämmönsiirtimestä liuos johdetaan laajennusosaan, joka on haihteen erotin. Haihde voidaan lauhduttaa nesteeksi esimerkiksi pintalauhduttimella tai suihkulauhduttimella, kuten tässä koejärjestelyssä on tehty. Pakkokiertohaihdutin on pitkäputkiahaihdutin. Muita haihdutintyypppejä ovat lyhytputkiahaihduttimet ja ohutkalvohaihduttimet. (Pihkala 2011, 111-112)



Kuvio 5, Pakkokiertoehaihdutin (Holm 2010)

8 LÄMMÖNSIIRTO

Kun kaksi eri lämpötiloissa olevaa kappaletta ovat vuorovaikutuksissa toisiinsa, lämpö virtaa korkeamman lämpötilan omaavasta kappaleesta matalamman lämpötilan omaavaan kappaleeseen. Termodynamiikan pääsäännön mukaan lämpövirta tapahtuu aina korkeammasta lämpötilasta matalampaan. Lämmön siirtyminen voi tapahtua kolmella eri tavalla, jotka ovat johtuminen, konvektio ja lämpösäteily.

Lämpöenergian siirtäminen kuumemmasta fluidista kylmempään fluidiin on yleistä kemianteollisuudessa, tämä tapahtuu yleensä kiinteän seinämän läpi. Siirretty lämpöenergia voi olla latenttilämpöä, johon sisältyy faasinmuutos, esimerkiksi höyryn lauhtuminen tai nesteen haihtuminen, tai se voi kehittyä nesteen lämpötilan muutoksesta ilman faasinmuutosta. Tyypillinen esimerkki on kuuman fluidin lämpötilan laskeminen siirtämällä lämpöenergiaa kylmempään fluidiin. Tämä voidaan saavuttaa lauhduttamalla höyryä jäähdytysvedellä tai höyrystämällä liuosta lauhduttamalla höyryä korkeammas-
sa paineessa. (Kauppi 2006, 7-14)

8.1 Lämmönsiirtimet

Lämmönsiirrin (lämmönvaihdin) on laite, jota käytetään siirtämään lämpöä kahden väliaineen (neste ja/tai kaasu) välillä, jotka on erotettu toisistaan seinämän avulla. Lämmönsiirtimet voidaan luokitella kolmeen ryhmään niiden syöttöjärjestelyiden perusteella. Myötavirtajärjestelmässä molemmat fluidit syötetään samasta päästä, fluidit kulkevat samaan suuntaan. Vastavirtajärjestelmässä fluidit syötetään eri päistä ja ne virtaavat toisiaan vastaan. Vastavirtamenetelmä on huomattavasti tehokkaampi kuin myötavirtamenetelmä. Ristivirtajärjestelmässä fluidit syötetään lämmönsiirtimeen toisiinsa nähden kohtisuorassa. (Pihkala 2011, 104-105)

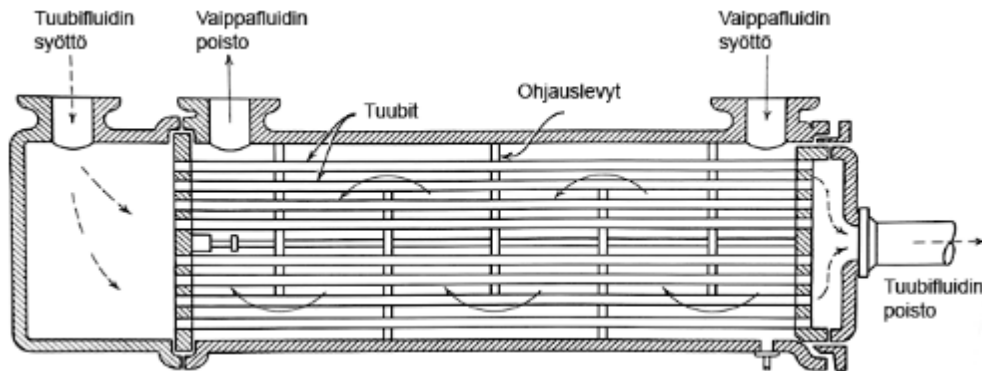
8.2 Lämmönsiirtimen valinta

Yleensä saattaa olla samaan lämmönsiirtotehtävään useita mahdollisia lämmönsiirrintyyppjeä. Kuitenkaan ei ole tärkeintä löytää tehokkain ja korkeimman tehokkuuden omaava siirrin, vaan tehtävään täytyy valita siirrin, joka täyttää prosessin vaatimukset. Siirtimen tulee siis täyttää prosessivirtojen lämpötilan muutos annetuin painehäviöin. Samalla siirtimen tulee kestää mahdolliset prosessin häiriötapauksista johtuvat rasitukset. Lisäksi lämmönvaihtimessa tulee olla hyvä ja tehokas huollettavuus. (Kauppi 2006, 14-15)

8.3 Vaippaputkilämmönsiirrin

Vaippaputkilämmönsiirtimiä käytetään, kun vaaditaan suuria lämmönsiirtopinta-aloja. Lämmönsiirtimen putkiston läpi virtaava väliaine tulee lämmönsiirtimen päässä olevaan tilaan, missä se jakaantuu eri putkiin ja poistuu toisesta päästä laitetta. Toinen väliaineista, kuuma tai kylmä, virtaa putkia ympäröivässä vaipassa. Putkiväliaine saadaan virtaamaan useamman kerran lämmönsiirtimen läpi jakamalla lämmönsiirtimen päädyt sopivasti välilevyillä osiin. Tällöin lämmönsiirto on tehokkaampaa ja nopeampaa. Lämmönsiirtimen vaippapuolella voidaan käyttää lämmönsiirtoa tehostavia virtausohjaimia (ristivirtaus), jotka nopeuttavat vaippapuolen väliaineen virtausta ja saavat aikaan turbulenttisen virtauksen. Vaippaputkilämmönsiirtimen koko putkipaketti voidaan vetää vaipan

sisältä ulos ja tehdä tarvittavia huoltotoimenpiteitä. Porin tehtaalla hapon talteenotossa käytetyt pakkokiertoahduttimien lämmönsiirtimet ovat putkilämmönsiirtimiä. (Kauppi 2006, 10-12)



Kuvio 6, Tyypillinen putkilämmönsiirtimen rakenne (Kauppi 2006)

8.4 Konvektiokerroin

Lämmönläpäisykerroin eli konvektiokerroin kertoo miten paljon tehoa tarvitaan pinta-alaa kohti tietyn lämpötilaeron saavuttamiseksi pinnan erottaman kahden eri fluidin välillä. Lämmönsiirtimen kokonaistehon määrittämiseksi täytyy taas tietää konvektiokerroin suuruus. Vaikka konvektion määrittäminen on erittäin monimutkainen ja vaikea laskennallisesti, voidaan sitä kuvata yksinkertaistetulla kaavalla:

$$\Phi = U \times A \times \Delta T_L \quad (3)$$

Φ lämmönsiirtimen kokonaisteho [W]

U konvektiokerroin (kokonaislämmönläpäisykerroin) [W/(m² × K)]

A lämmönsiirtopinnan pinta-ala [m²]

ΔT_L logaritminen keskilämpötilaero [K]

Kokonaisteho voidaan myös määrittää syöttöliuoksen tietojen perusteella seuraavalla kaavalla:

$$\Phi = C_p \times m_v \times \Delta T \quad (4)$$

Φ lämmönsiirtimen kokonaisteho [W]

C_p fluidin ominaislämpökapasiteetti [J/(kg × K)]

m_v massavirta [kg/h]

ΔT fluidin tulo- ja poistolämpötilan välinen ero [K]

Eli lämmönläpäisystä puhuttaessa tarkoitetaan tilannetta, jossa lämpöenergiaa siirtyy virtaavasta fluidista kiinteään seinämään ja edelleen seinämästä toiseen virtaavaan fluidiin. Lämmönsiirtimen lämmönläpäisykerrointa eli konvektiokerrointa (U) määritettäessä tulee tietää vaippa- ja tuubipuolen lämmönsiirtokerroimet, seinämän lämmönjohtavuuskerroin ja paksuus. Kun nämä arvot tiedetään, voidaan laskea U seuraavalla kaavalla:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_t} + \frac{s}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_v}} \quad (5)$$

U konvektiokerroin [$W (m^2 \times K)$]

α_t tuubipuolen lämmönsiirtokerroin [$W (m^2 \times K)$]

λ lämmönjohtavuuskerroin [$W (m \times K)$]

s lämmönsiirtopinnan paksuus [m]

α_v vaippapuolen lämmönsiirtokerroin [$W (m^2 \times K)$].

Lämmönsiirtymiskerroin kuvaa, miten paljon tehoa siirtyy pinta-alaa kohti, kun pinnan ja väliaineen välillä on tietty lämpötilaero. On huomattava, että arvot vaihtelevat hyvin suurella välillä eri laitoksissa, joten on tärkeitä ymmärtää oikean mallilain käyttäminen. Sachtleben Pigments Oy:llä on tietysti omat taulukonsa ja tilastonsa käytössä olevista lämmönsiirtymien- ja siirtimien arvoista. (Kauppi 2006, 10-23; Pihkala 2011, 102-109)

9 HÖYRY

Höyryllä on merkittävä ja keskeinen osa monissa teollisuusprosesseissa. Se on yksi käytetyimmistä tavoista siirtää lämpöenergiaa. Höyryä käytetään teollisuudessa muun muassa prosessien lämmittämiseen, lämpökäsittelyyn, sulattamiseen, kuivaamiseen ja kosteuttamiseen. Höyry- ja lauhdejärjestelmään kuuluvat

höyryn tuottaminen, sen kuljettaminen käyttäjälle sekä syntyvän lauhteen kerääminen ja käsittely. Tutkittavissamme olevissa haihdutuslinjoissa kaikissa käytetään lämmitykseen höyryä. Primäärihöyryä käytetään sarjahaihdutuksen ensimmäisessä ja sekundaarihöyryä toisessa vaiheessa. Sekundaarihöyry on pääasiassa ensimmäisen haihdutusvaiheen haihdetta.

Höyryn tuotannon ollessa nyt toissijaisen tärkeää on meidän kiinnitettävä huomiota siihen, että on tärkeää minimoida höyryn kuljetuksessa syntyvät häviöt käyttämässämme laitteistoissa. Höyry tulee Porin tehtaalle naapurin voimalaitoksesta, joka tuottaa höyryn. Höyryjärjestelmän optimaalisen toiminnan kannalta tärkeä tehtävä on kuljettaa valmistettu höyry käyttäjille oikeassa paineessa ja lämpötilassa. Jotta vuoto-, paine- ja lämpöhäviöt pystyttäisiin minimoimaan, on höyryjärjestelmän suunnitteluun, käyttöön ja huoltoon kiinnitettävä huomiota.

Höyry- ja lauhdeverkoston suunnittelussa putket tulee mitoittaa tarvittavan loppupaineen mukaan ja virtausta haittaavia turhia mutkia, venttiileitä, liitoksia ja muita turhuuksia tulisi välttää. Putket sekä niihin liitetyt komponentit tulee lämpöeristää huolellisesti ja prosessissa esiintyvät vuodot on korjattava. Lauhteen sekä hönkähöyryn palauttaminen prosessiin lisää energiatehokkuutta ja tuosäästöjä.

Monien teollisuusprosessien höyry- ja lauhdejärjestelmää voitaisiin vielä parantaa ja tehostaa. Höyry- ja lauhdejärjestelmän energiatehokkuutta parannettaessa on tärkeää ottaa huomioon koko prosessi höyryn tuottamisesta sen kuljettamiseen ja käyttöön. Höyry- ja lauhdejärjestelmän energiatehokkuutta parantamalla voidaan säästää jopa 10-20 % polttoaineen kulutuksesta. (Motiva)

10 LAUHDUTUS

Höyry alkaa lauhtua silloin, kun höyry virtaa pinnan lähellä, jonka lämpötila on alhaisempi kuin höyrynpaineen vastaava kyllästymislämpötila. Lämpöpintalauhttimissa lauhtuminen voidaan jakaa kahteen eri tapaan: kalvolauhtumiseen sekä pisaralauhtumiseen. Pisaralauhtumisessa lauhde kerääntyy pisaroiksi veden pintajännityksen ansiosta. Lauhde saa tällöin suuren pinta-alan, joka on

kosketuksessa höyryyn. Pisaralauhtumisen lämmönsiirtokyky on tällä tavalla suurempi kuin kalvolauhtumisen.

10.1 Suihkulauhdutin

Lauhdutimme prosessissa käyttämäämme höyryä suihkulauhduttimilla. Suihkulauhdutin on kontaktilauhdutin, eli höyry lauhtuu suoraan jäähdytysväliaineeseen. Käyttämässämme laitteissa jäähdytys tuli jokivedestä. Suihkulauhduttimissa höyryn sekaan suihkutetaan vettä pisaroina, joiden pinnalle höyry siis lauhtuu. Mitä enemmän vesisuihkusta muodostuu pisaroita, sitä parempi on lämmönsiirtokyky pinta-alan kasvun johdosta. Vesi suihkutetaan suuttimilla erilaisina pisarakuvioina. Suuttimien pitäisi muodostaa sumumainen ja tasaisesti jakaantunut pisarakuvio.

Suihkulauhduttimissa ei ole havaittu eroa myötävirta- ja vastavirtajärjestelmien lauhdutustehoissa. Yleensä suihkulauhduttimet ovat vastavirtalauhduttimia, koska vastavirtaus on helpoin tehdä. Höyrytilaan voidaan laittaa reikälevyjä, joiden läpi vesi valuu. Reikälevyjen pinnalla tapahtuu kontaktilauhtumista höyryn ja jäähdytysveden välillä. Reikälevyt sen lisäksi hidastavat höyryn kulkua. Suihkulauhduttimia käytetään yleensä ottamatta lauhdetta talteen. (Klementtila 2010, 14,19)

11 PUMPUT

Sanonta ”pumppu on prosessin sydän” on erittäin hyvä pumpun määritelmä. Pienikin pumppu saattaa pysäyttää suuren tehdaslaitoksen, jos pumpun toiminta on epäluotettavaa. Valitsemalla kuhunkin kohteeseen juuri siihen tehtävään sopivan pumpun, varmistetaan pumpun häiriötön toiminta. Periaate oikea pumppu oikeaan paikkaan luo perustan hyvälle pumppaustaloudelle. Käytettävissämme olleet pumpput olivat keskipakopumppuja, koska pumpattavana on ainetta, joka sisältää kuitenkin jonkin verran kiintoainepitoisuutta omaavaa jäterikkihappoa.

11.1 Keskipakopumput

Keskipakopumppu on yleisimmin käytetty pumpputyyppejä prosessiteollisuudessa. Sen käyttö kattaa n. 80 % koko prosessiteollisuuden pumppaustarpeesta. Joten tähän on varaosakin hyvin tyypillistä tehdas inventaariota. Keskipakopumpun suuri käyttöaste perustuu sen laajaan soveltuvuuteen eri nesteiden pumppauksessa. Pääasiassa keskipakopumppuja käytetään pumppaamaan nesteitä, joilla on alhainen viskositeetti, mutta niitä voidaan kuitenkin käyttää myös kohteissa, joissa siirretään suuren kiintoainepitoisuuden omaavia nesteitä esim. sementtilietteitä. (Luukkanen 2001, 11)

Tyypillisessä keskipakopumpussa neste syötetään pumpun imuaukkoon, joka on juoksupyörän keskellä. Juoksupyörän pyörivän liikkeen vaikutuksesta pumpattava neste sinkoutuu säteensuuntaisesti ulospäin. Neste saavuttaa pumpun korkeasta pyörimisnopeudesta johtuen suuren kineettisen energian ja paine-ero pumpun imupuolen ja painepuolen välillä kasvaa, kun osa nesteen kineettisestä energiasta muuttuu paine-energiaksi.



Kuvio 7, Keskipakopumppu 45kW moottorilla (Pumppulohja)

Pumppuja, jotka osallistuivat testaamaamme väkevöimiseen, oli useita, esimerkiksi H1 haihdutusvaiheen tehokkain keskipakopumppu, teholtaan 90kW ja virta 188A, varustettuna taajuusmuuttajalla. Sen maksimikapasiteetti on 20,0 m³/h.

Testeissämme piti kyllä käyttää vielä suurempaa syöttöä, mikäli mahdollista. Pumpattava aine oli kiintoainepitoista jäterikkihappoa, missä oli esimerkiksi 1-kidevedellistä rauta-2-sulfaattia.

11.2 Kiintoaineita sisältävät suspensiot

Kiintoaineita sisältävät suspensiot tai yleisemmin sanottuna lietteet, ilmenevät nesteen kasvavana ominaispainona. Nämä suspensiot ovat ei-Newtonisia ja niiden viskositeettiarvot ovat vallitsevista olosuhteista riippumatta pikemminkin likiarvoja kuin todellisia arvoja. Suspension tasalaatuisuus eli toisin sanoen sakeus saattaa myös olla riippuvainen virtausnopeudesta. Sakeus on yleensä yhteydessä putoamisnopeuteen tai alhaisimpaan vaadittavaan virtausnopeuteen, jossa kiintoainepartikelit pysyvät suspensiossa estäen sen erottumisen laskeutumalla (sedimentoituminen). Kiintoainepartikelien laskeutumiseen vaikuttavia tekijöitä ovat puolestaan kiintoainepartikelien partikkelikoko ja konsentraatio suspensiossa. Lietteiden käsittely asettaa tiettyjä ongelmia, jotka pitää ottaa huomioon pumpun suunnittelussa. Pumpun sisäisessä rakenteessa tulee olla riittävästi vapaata tilaa, jotta kiintoainepartikelit pääsevät virtaamaan pumpun läpi ilman tukkeutumisvaaraa. Lisäksi rakennemateriaalin tulee olla kovaa ja kulutusta kestävä.

11.3 NPSH (Net positive suction head)

NPSH-arvo ilmoittaa määrättyllä tilavuusvirralla sen absoluuttisen minimipaineen, joka tarvitaan nesteen höyrystymispaineen lisäksi pumpun imuaukossa, jotta pumppu toimisi häiriöttä (ilman kavitaatiota tai imun katkeamista).

Kavitaatio on ilmiö, jossa nesteen paine alenee höyrystymispaineeseen saakka, jolloin neste höyrystyy ja syntyy höyrykuplia. Virtaus vie höyrykuplat suurempaan paineeseen, jolloin ne hajoavat ja aiheuttavat voimakkaita paineiskuja, jotka voivat johtaa pumpun ennenaikaiseen rikkoutumiseen. Höyrystyminen voi myös saavuttaa pisteen, jolloin pumpun suorituskyky selvästi alenee. Jotta nämä haittavaikutukset voidaan välttää tai ainakin minimoida, pumppu tarvitsee imupuolelleen tietynlaiset olosuhteet. (Luukkanen 2001, 20-31)

Imupuolelta saatavissa olevan paineen tulee olla suurempi kuin pumpun vaatima imupaine

$$NPSH_A \geq NPSH_R$$

missä $NPSH_A$ systeemin käytettävissä oleva imukorkeus

$NPSH_R$ pumpun tarvitsema imukorkeus

Systeemin käytettävissä oleva imukorkeus lasketaan

$$NPSH_A = \frac{p}{\rho g} + \frac{v^2}{2g} - \frac{p_v}{\rho g} \quad (6)$$

missä p vallitseva paine [Pa]

v nesteen virtausnopeus imuputkessa [m/s]

p_v nesteen höyrystymispaine [Pa]

ρ nesteen tiheys [kg/m^3]

12 HAPON TALTEENOTTO-OSASTO

12.1 Yleistä

Suoritimme koeajot hapon talteenotto-osastolla. Seuraavassa kerron koko osaston toiminnasta hieman, jotta laitteista ja niiden järjestämisestä voisi saada jonkinlaisen yleiskuvan. Etenkin haihduksimet ovat tärkeitä, sillä niiden asetuksia tässä tutkittiin. Tässä luvussa prosessilaitteet ovat prosessissa olevassa järjestyksessään, joka näkyy myös kuviosta 10. Automaatio on pääasiassa hoidettu MetsoDNA:n automaatiojärjestelmällä. Osasto on hyvin pitkälle automatisoitu.

Hapon talteenottolaitos otettiin käyttöön vuonna 1984 osana ympäristönsuojeluohjelmaa, jonka tarkoituksena oli vähentää happo- ja rautakuormitusta mereen, tämän jälkeen tehdas on ollut taas huomattavasti ympäristöystävällisempi. Myöhemmin laitosta on laajennettu useaan otteeseen. Ajatuksena on tehtaalla jo käytetyn rikkihapon uudelleenväkevöinti ja käsittely, jotta sitä voitaisiin hyödyntää uudelleen. Täten Moore-suodatuksessa syntyvä H_2SO_4 -pitoinen suodos

otetaan tehtaan sisäiseen kiertoon johtamalla se hapontalteenotto-osastolle väkevöitäväksi.

12.2 X

Vain toimeksiantajan kappaleessa

12.3 Kiteytys

Väkevöintiprosessin seuraava vaihe on raudan erotus n. X%:sta rikkihaposta kiteyttämällä. Kiteytys on taloudellisuutensa ja tehokkuutensa vuoksi yleisesti käytetty erotus- ja puhdistusmenetelmä kemian-, lääke- ja elintarviketeollisuudessa. Kiteytystavat eroavat paljon toisistaan, esimerkiksi jäähdyttämällä tai haihduttamalla liuotinta saadaan liuenneiden aineiden konsentraatio kasvamaan.

Sachtlebenillä raudan kiteytys tapahtuu liuoksen lämpötilaa laskemalla. Kiteytyksen aikana rauta kiteytyy seitsemän kidevedettä sisältävänä rauta-2-sulfaattina.

12.4 Rikkihapon väkevöinti (haihdutusprosessi yleensä)

Haihdutusprosessin tarkoitus on väkevöidä pigmenttiprosessissa käytetty rikkihappo vastaamaan niin korkeaa pitoisuutta, että se voidaan käyttää reaktio-osastolla uudelleen. Hapon talteenotto-osastolla on X haihdutinlinjaa. Haihdutinlinjoissa X rikkihappo väkevöidään n. X%:sta n. X %:iin kolmessa eri vaiheessa. X-haihdutinlinjassa on mahdollista väkevöidä rikkihappo n. X %:sta n. X%:iin kahdella rinnakkaisella tyhjöhaihduttimella tai vaihtoehtoisesti X%:sta X%:iin. Kaikki haihduttimet ovat pakkokierto-haihduttimia.

Pakkokierto-haihduttimissa liuos kierrätetään pumpun avulla ulkopuolisen lämmönsiirtimen läpi, jossa liuos lämmitetään höyryn avulla. Haihdutus tapahtuu alipaineessa ja haihduttimista haihtunut vesihöyry jäähdytetään suihkulauhd-

tinkierrossa käyttäen mekaanisesti puhdistettua jokivettä jäähdytyslämmönsiirrossa.

Huomaa haihdutusvaiheiden merkinnät H1, H2 ja H3 linjoissaX.

12.5 Ensimmäinen ja toinen haihdutusvaihe H1 ja H2

Ensimmäinen ja toinen haihdutusvaihe ovat linjoissa sarjassa.

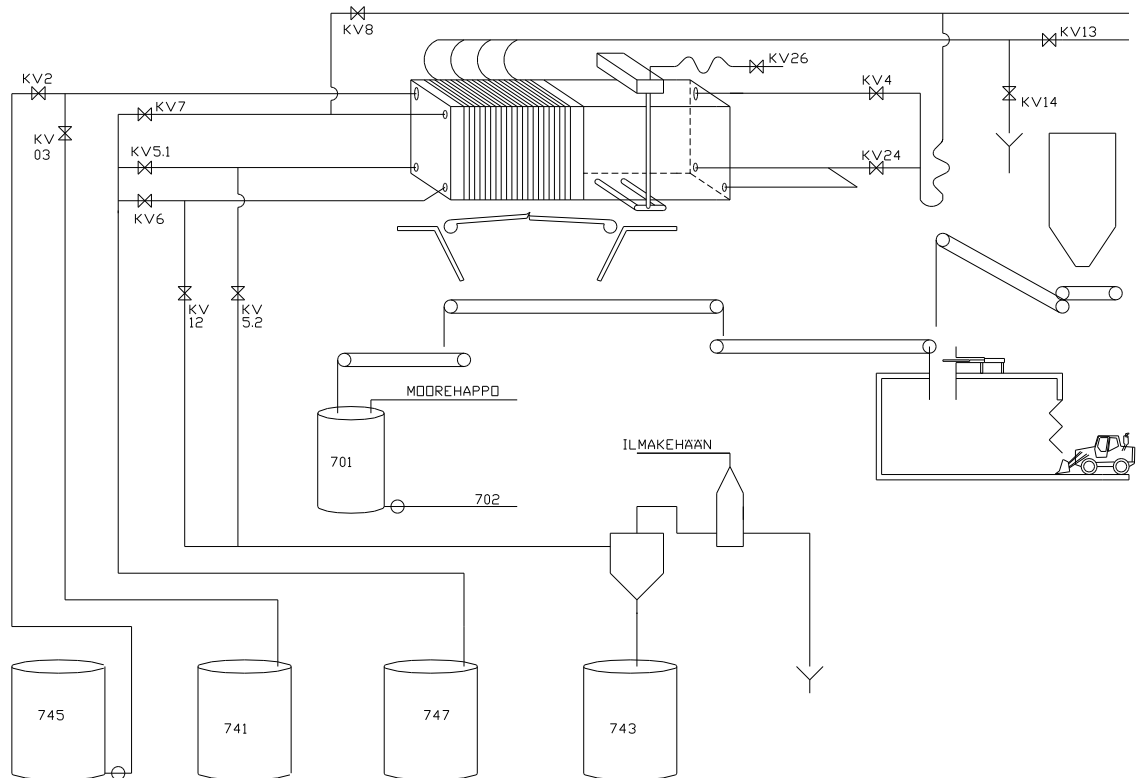
Haihdutinlinjojen 1. vaiheessa rikkihappo väkevöidään n. X %:iin. Ensimmäisestä vaiheesta happo johdetaan suoraan toiseen vaiheeseen, missä happopitoisuus nousee n. %:iin. Toisesta haihdutinvaiheesta rikkihappo pumpataan X %:sen rikkihapon suodatussäiliöön. H2 vaiheissa käytetään H1 haihdutusvaiheessa poistuvaa haihdetta seuraavan vaiheen kuumennushöyryinä, koska tämä tulee taloudellisesti kannattavaksi sarjakytkentää oikein hyödyntämällä.

Vain toimeksiantajan kappaleessa

Kuvio 8, Virtauskaavio haihduttimista 1 ja 2 linjassa 1. (Sachtleben Pigments Oy, MetsoDNA)

12.6 X %:sen rikkihapon suodatus

Kiteytyneet metallisuolat poistetaan seuraavassa yksikköprosessivaiheessa - suodatuksessa. Suodattimet ovat painesuodattimia. Puristimessa on joukko irrallisia levyjä, jotka on asennettu kannatinkiskojen varaan. Levyt on päällystetty suodinkankailla. Levyjen, kankaiden ja kehyksien kulmissa on reiät, jotka pakan ollessa koossa muodostavat yhtenäisen putken. Suodatettava liete johdetaan suotimeen toisesta yläkulmasta. (Pihkala 1998, 47-48)



Kuvio 9, Painesuodatin (Sachtleben Pigments Oy, Suodatus)

Suodatukseen liuos pumputaan suodatussäiliöstä. Suotimissa suodatustapah-tuma on paloittain jatkuvatoiminen. Suodatusjakso koostuu levyjen välissä ole-vien kammioiden täyttämisestä metallisuolasta koostuvalla kiintoaineella, kiinto-ainekakun membraanipuristuksesta, kakun kuivauksesta ja syntyneiden suo-doskakkujen pudotusvaiheesta. Kiintoainekakku, joka on pääosin 1-kidevedellistä rauta-2-sulfaattia, sisältää lisäksi rikkihappoa

12.7 Kolmas haihdutusvaihe H3

Suodatuksen suodos johdetaan kolmannen vaiheen syöttösäiliöihin. Kolman-nessa haihdutusvaiheessa rikki-happo väkevöidään X %:sta n. X%:iin. Kolman-nen vaiheen syöttö koostuu suodatetusta ja suodattamattomasta X %:sta rikki-haposta. Kolmannesta haihdutusvaiheesta happo pumpataan stabilointisäiliöi-hin.

12.8 X %:sen rikkihapon suodatus ja käsittely

Metallisuolapitoinen rikkihappo suodatetaan painesuotimilla. Rikkihapon (X %) suodatuksessa syntyvä kiintoainekakku sisältää lisäksi happoa. X % rikkihapon suodatuksen jälkeen happo johdetaan tuotesäiliöihin, joista väkevöity ja suodatettu rikkihappo johdetaan ja otetaan tehtaan alkupuoliskon käytettäväksi.

(Sachtleben Pigments Oy; Pihkala 2011, 110-112)

Vain toimeksiantajan kappaleessa

Kuvio 10, Hapon talteenotto-osasto (Sachtleben Pigments Oy, Jätehapon talteenotto)

13 KOESUUNNITELMA

Tarkoituksena on testata haihduttimien ajoparametreja tavallisessa tehtaan ajossa. Laitteiden jo hyvin optimoidusta laadusta johtuen on tehtävänämme pääasiassa niiden optimaalisen käytön mahdollistaminen. Taloudellisuuden ja käyttömahdollisuuksien arvioiminen on työssä yksi päätarkoituksista.

Kuten aineet käyttäytyvät eri tavalla eri olosuhteissa, haihdutuksessakin on muutama muuttuja, millä voidaan vaikuttaa lopputulokseen. Testattavina muuttujina meillä on haihdutusvaiheessa H1 ja H2 ajovauhti ja H3 paine, lämpötila ja ajovauhti. Tavoitteena on löytää näiden muuttujien parhaat mahdolliset asetukset haihdutuksessa. Muitakin laitteiden arvoja seurataan kokeessa.

Mitattavissa olevan väkevyyden analyysi tapahtuu tehtaan omassa laboratoriossa. Päivystävän prosessihoitajan tuli ottaa näytteet turvallisuussyistä.

Osastolla on X haihdutinlinjaa, joista X ensimmäistä ovat samankaltaisia. Haihdutus tehdään näissä linjoissa kolmessa eri vaiheessa. Linjoista käytetään linjaa 1 tai 2 pesutilanteen mukaan haihdutusvaiheissa H1 ja H2. Vaiheessa H3 käytettäisiin linjaa 1 tai muuta linjaa pesutilanteen sallimalla tavalla. Testit tuli tehdä haihduttimien pesun jälkeen viimeistään muutaman päivän sisällä.

13.1 Haihdutusvaiheet H1 ja H2

Ensimmäisenä tehtävänä oli kahdella alkupäässä sarjassa olevilla haihduttimilla tehdä eri ajovauhdilla eli syötöllä koeajoja. Kokeet tehdään joko linjassa 1 tai 2.

1) Muutetaan ajovauhtia

Asetukset: Paine $\sim X$ mbar, happokierto $X^\circ\text{C}$, ajovauhti 18, 21 ja $24 \text{ m}^3/\text{h}$.

Tämä koe oli tehtävä 3 eri kertaa päivässä kolmena eri päivänä. Tarkoitus oli pitää lämpötila vakiona siten, että ajovauhtia ei nosteta, jos lämpötila ei yllä haettuihin arvoihin.

Tilastoida piti toteutuneen ajovauhdin ohella siis: Toteutunut alipainetaso, syötön toteutunut lämpötila, H1 happokierron toteutunut lämpötila, H2 happokierron toteutunut lämpötila, H1 syöttöhapon ja tuotehapon väkevyys, H2 tuotehapon väkevyys, ohisyötön määrä, höyryn kulutus, suihkulauhdutuskierron lämpötila.

13.2 Haihdutusvaihe H3

Enemmän loppupäässä sijaitsevalla haihduttimella tehdään seuraava koe.

Haihduttimen eri asetuksia säädetään.

1) Muutetaan happokierron lämpötilaa

Asetukset: Painetaso $\sim X$ mbar, happokierto $X^\circ\text{C}$ ja $X^\circ\text{C}$, Jos jostain syystä ei esim. saavuteta $X^\circ\text{C}$ voidaan ajaa kokeet $X^\circ\text{C}$ ja $X^\circ\text{C}$, ensin ajetaan korkeampi lämpötila, koska pienempi lämpötila saavutetaan varmasti, ajovauhti $8,0 \text{ m}^3/\text{h}$

2) Muutetaan ajovauhtia

Asetukset: Paine $\sim X$ mbar, happokierto vakiolämpötila (joku kohdasta 1)), ajovauhti 6,0, 8,0 ja $10,0 \text{ m}^3/\text{h}$

3) Muutetaan painetasoa

Asetukset: Paine x , X ja X mbar, happokierto vakiolämpötila (sama kuin kohdassa 2)), ajovauhti n. $8,0 \text{ m}^3/\text{h}$

Tämän viimeisen haihduttimen kanssa oli työskenneltävä kuutena eri päivänä. Testejä olisi siis 3 erilaista ja kutakin tehtäisiin 3:ssa eri vaiheessa päivässä, kahtena eri päivänä.

Tästä kokeesta tuli myös tehdä seuraavia merkintöjä: Toteutunut syöttö, toteutunut alipainetaso, syötön toteutunut lämpötila, happokierron toteutunut lämpötila, syöttöhapon ja tuotehapon väkevyys, höyryn kulutus, suihkulauhdutuskierron lämpötila.

13.3 Muuta tärkeää

Kokeet suoritettiin siten, että yövuoro asetti kunkin koepäivän ensimmäiset ajo-parametrit klo. 3.00 valmiiksi, jolloin ensimmäinen näytteenotto voitiin tehdä aamulla.

Ohjeet prosessiin annettiin sähköisen päiväkirjan avulla. Osaston työnjohto hyväksyi ohjeet ennen päiväkirjaan kirjaamista.

Prosessiarvot kerättiin RALAS-ohjelman avulla.

Happoväkevyydet ovat tärkeitä, esimerkiksi kapasiteetin laskussa.

14 KOEAJOT

Vain toimeksiantajan kappaleessa

15 KOEAJOJEN TULOKSET

Tutkimuksesta tulee saada tietoa esimerkiksi siitä kuinka haihdutuksen tehokkuutta voidaan säätää taloudellisesti. Optimoimisen kannalta tarvitaan ainakin muutamaa laskutoimitusta ja hieman päättelyä eri vaihtoehtojen vertailussa. Alipainetaso oli paineasetus suihkulauhdejärjestelmässä, joka määräsi prosessin muutkin paine vaiheet. Hapon väkevyys on massaprosentti, mikä ilmenee myöhemmin tulevissa laskelmissa.

15.1 RALAS

Tulokset kerättiin lähinnä RALAS-ohjelman avulla. Arvot, joita löytyy taulukoista 1 ja 3 ovatkin RALAS-ohjelmasta pääasiassa poimitut keskiarvot. Arvot ovat siis minuutin välein mitattujen keskiarvojen tunnin aikainen keskiarvo. Oikeastaan vain hapon väkevyydet ja höyryn kulutus (H1&H2) ovat muulla keinoin mitattuja.

RALAS-ohjelmalla oli mahdollista seurata tuloksia esimerkiksi minuutin keskiarvoilla ja saada ne vaikka exceltaulukon muodossa. Ohjelmalla voi tehdä myös erilaisia kuvaajia tuloksista. Keskiarvojen käyttö on mahdollista arvojen tasaisuudesta ja vakauudesta johtuen.

15.2 Haihdutusvaiheet H1 ja H2

Koeajojen höyryjen kulutukset on arvioitu tulostaulukkoon, mutta niistä on myös kuvaajat liitessä 1.

Taulukko 1

Vain toimeksiantajan kappaleessa

15.2.1 Kapasiteetti ja höyryn hyöty

Kapasiteetilaskulla on tarkoitus ilmentää syötön muuttamisen vaikutusta haihteen määrään. Höyryn kulutus voidaan myös ottaa huomioon, jos tähtäimessä on taloudellinen ratkaisu.

Esimerkkinä kohdasta 1.1 kapasiteetti eli haihteen määrä aikayksikössä voidaan laskea saaduista tuloksista seuraavalla tavalla:

syöttö: $V1=18,0002 \text{ m}^3/\text{h}$

tiheys: $\rho1=1355 \text{ kg}/\text{m}^3$

ohisyöttö: $5,037 \text{ m}^3/\text{h}$

syötön happo: X% (massaprosentti)

H1 happo: X%

H2 happo: X%

Eli tässä esimerkissä kohdasta 1.1: syöttö $18 \text{ m}^3/\text{h}$, happoväkevyys $X\%$

Syötön massavirta: $V1 \cdot \rho_1$

$$18 \text{ m}^3/\text{h} \cdot 1355 \text{ kg}/\text{m}^3 = 24390 \text{ kg}/\text{h}$$

Hapon massavirta: $24390 \text{ kg}/\text{h} \cdot X/100\% = X \text{ kg}/\text{h}$

Jos ohisyöttö $5,037 \text{ m}^3/\text{h}$,

$$\text{ohisyötön happovirtaus: } \frac{5,037 \text{ m}^3/\text{h}}{18 \text{ m}^3/\text{h}} \cdot X \text{ kg}/\text{h} = X \text{ kg}/\text{h}$$

-> H1 happosyöttö $X \text{ kg}/\text{h}$

Jos H1 happoväkevyys $X\%$

-> massavirta (ulos) hapon massavirta / (hapon väkevyys ulos% / 100%) = $X \text{ kg}/\text{h}$

H1 syöttö: $18 \text{ m}^3/\text{h} - 5,037 \text{ m}^3/\text{h} = 12,963 \text{ m}^3/\text{h}$

massavirta: $12,963 \text{ m}^3/\text{h} \cdot x \text{ kg}/\text{m}^3 = X \text{ kg}/\text{h}$

H1 haihdutus: massavirta sisään – massavirta ulos $\text{kg}/\text{h} = X \text{ kg}/\text{h}$

H2 syöttö: $5,037 \text{ m}^3/\text{h} \cdot X \text{ kg}/\text{m}^3 + \text{H1 massavirta ulos } \text{kg}/\text{h} = X \text{ kg}/\text{h}$

Jos H2 poisto happoväkevyys $X\%$,

poiston massavirta: hapon massavirta / (hapon väkevyys ulos% / 100%) (happotase)

$$= X \text{ kg}/\text{h}$$

H2 haihdutus: massavirta sisään kg/h – massavirta ulos $\text{kg}/\text{h} = X \text{ kg}/\text{h}$

Haihdutus yhteensä: Haihdutus H1 kg/h + Haihdutus H2 $\text{kg}/\text{h} = X \text{ kg}/\text{h}$

Tässä siis ensimmäinen kohta, kaikkien muiden kohtien laskut ovat tuloksiensa osalta taulukoitu taulukkoon 2.

Lisäksi taulukossa on haihteen määrä kilogrammoina verrattuna käytettyyn höyryn määrään tonneina:

Esimerkki kohdasta 1.1

$$X \text{ kg}/\text{h} / X \text{ t}/\text{h} = X \text{ kg}/\text{t}$$

Taulukko 2

Vain toimeksiantajan kappaleessa

15.3 Haihdutusvaihe H3

Vaikka joissain kohdin ajokokeiden väliset ajat ovat hieman pienet, on työssä pyritty saamaan silti vakaan jakson tulokset, mitkä joskus tulivatkin suhteellisen nopeasti käyttöön.

Taulukko 3

Vain toimeksiantajan kappaleessa

15.3.1 Kapasiteetti ja höyryn hyöty

Esimerkkinä kohdasta 1.1 kapasiteetti eli haihteen määrä aikayksikössä voidaan laskea saaduista tuloksista seuraavalla tavalla:

syöttö: $V_1 = 7,9975 \text{ m}^3/\text{h}$

syötön happo: X% (massaprosentti)

tiheys: $\rho_1 = X \text{ kg/m}^3$

tuote happo: X%

Syötön massavirta: $V_1 \cdot \rho_1$

$7,9975 \text{ m}^3/\text{h} \cdot X \text{ kg/m}^3 = X \text{ kg/h}$

Hapon massavirta: syötön massavirta $\text{kg/h} \cdot \text{syötön happoväkevyys\%/100\%} = X \text{ kg/h}$

-> massavirta ulos hapon massa / (happoväkevyys%/100%) = x kg/h

H3 haihdutus: $12452,10 \text{ kg/h} - x \text{ kg/h} = x \text{ kg/h}$

Tässä on ensimmäinen kohta, muiden kohtien tulokset taulukossa 4.

Lisäksi taulukossa on haihteen määrä kilogrammoina verrattuna käytettyyn höyryn määrään tonneina:

Esimerkki kohdasta 1.1

$x \text{ kg/h} / 4,45 \text{ t/h} = x \text{ kg/t}$

Taulukko 4

Vain toimeksiantajan kappaleessa

16 PÄÄTELMÄT JA JATKOSUUNNITELMAT

Kokeet saatiin organisoitua ja suoritettua hyvällä tahdilla. Tulokset olivat realistisia ja niiden avulla voi verrata erilaisia ajoparametreja. Tuloksien arvot olivat pesutilanteen jälkeisille tilanteille, mutta niiden antamaa ideaa voidaan soveltaa muutenkin. Kapasiteetti käyttäytyi odotetulla tavalla ja kun tätä verrattiin höyryn kulutukseen, saimme jonkinlaisen kuvan taloudellisuudesta.

Tuloksista voi tehdä vielä enemmän yksityiskohtaisempiakin päätelmiä, mitä me ehdimme tässä työssä käsittelemään. Tulokset jäävätkin Sachtleben Pigments Oy:lle hyödynnettäväksi.

16.1 Haihdutusvaihe H1 ja H2

Näissä kokeissa ainakin ajoajat, joissa fluidit ehtivät tasoittua olivat riittävän pituisia. Ajovauhdin muutos muuttaa höyryn kulutusta sillä tavalla, että sillä haihduttaa suurin piirtein saman määrän haihdetta vastaavaa höyryä vastaan.

Tottakai joskus suuremman kapasiteetin toivossa täytyy ajaa suuremmallakin syötöllä, ja testien mukaan, jos ajoparametrit pysyvät haluttuina, voidaan tämä tehdä menettämättä höyryn kulutuksessa taloudellisuutta. Pienillä syötöillä ajaminen on kuitenkin hieman taloudellisempaa monista tekijöistä johtuen, myös vaadittu happopitoisuus saavutetaan varmemmin. Happopitoisuus saavutetaan hieman huonommin syötön noustessa, mutta kaikilla syötöillä ajokelpoiseksi kunhan lämpötila- ja paineasetukset ovat kohdillaan. Liikaa syöttöä ei silti saa olla, koska silloin happoa voi joutua suihkulauhduttimeen.

16.2 Haihdutusvaihe H3

Lämpötilan muutos $x^{\circ}\text{C}$:sta $x^{\circ}\text{C}$:een ei tuo mitään merkittävää tullessaan, höyryn kulutus laskee vain hieman. Happopitoisuudet tuntuivat olevan aivan lämpö-

tilariippumattomia. Ehkä lämpötilan muutokselle voisi tehdä vielä tarkempia kokeita tulevaisuudessa, näissä ajoparametreissa eivät erot kyllä suuria ole.

Kun ajovauhtia muutettiin vaiheessa H3, tuotehapon väkevyys laski hieman mitä suuremmalla syötöllä ajettiin. Haihdetta saatiin taas kutakuinkin sama höyryn kulutusta vastaava määrä kullakin ajovauhdilla. Viimeisessä ajovauhdin ajoko-
keessa (2.6) lämpötila ei aivan yltänyt x °C:een, ja tämä hieman näkyi myös tuotehapon väkevyydessä. Tässä viimeisessä vaiheessa ei höyryn kulutus lämpötilan laskun johdosta ollut niin suuri, ja haihde mitä höyryllä saatiin näyttäisi olevan suurempi. Pienet ajovauhdit tuottavat varmemmin tarpeeksi suuret happopitoisuudet. Suurempiakaan syöttöjä ei pidä kokeiden perusteella paljoakaan kaihtaa, sillä ne ovat kuitenkin hieman parempia höyryn kulutuksen ja haihteen suhteen.

Alipainetta ajettaessa pienemmällä paineella, niin lämpötila, jossa liuos alkaa haihtua, saadaan pienemmäksi. Olisi siis järkevää ajaa kokoajan pienimmällä mahdollisella paineella, jos tämä ei tuottaisi mitään erityiskustannuksia. Nyt kuitenkin paineen ollessa liian matala voi happopisarat ajautua suihkulauhdutusjärjestelmään. Olisikin siis alipainetason tutkimuksen kannalta tärkeää tutkia lauhdejärjestelmän happopitoisuuksia, mutta ne eivät kuitenkaan kuuluneet tähän työhön. Höyryn kulutus on aavistuksen suurempaa pienillä paineilla, mutta haihdetta syntyy enemmän. Happopitoisuus saavutetaan pienemmässä paineessa selvästi tehokkaammin.

LÄHTEET

[City Collegiate] [www-sivu] [Viitattu 15.12.2011] saatavissa:
http://www.citycollegiate.com/sulphuric_acidIXb.htm

Hocking, M. 2005, Handbook of Chemical Technology and Pollution Control (Third Edition). Elsevier Inc., U.S.A

Holm, J-M. 2010, OHUTFILMIHAIHDUTTIMEN KÄYTTÖÖNOTTO: – testiajot malliliuoksella, teknisten tietojen kartoitus sekä kapasiteetin mittaaminen. Turun ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Kauppi, H. 2006, TYHJÖHAIHDUTTIMEN HYÖTYSUHTEEN PARANTAMINEN. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö

Klementtila, M. 2010, Pesu- ja desinfiointikoneen höyrynlauhduttimen suunnittelu. Savonia, ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Luukkanen, P. 2001, Pumpunvalitsimet integroidussa simulointiympäristössä. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu. Diplomityö.

[Länsi-Suomen ympäristölupavirasto] [www-sivu] [viitattu 30.12.2011] saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=78348>

[Motiva] [www-sivu] [viitattu 1.2.2012] saatavissa:
http://www.motiva.fi/yritykset/hallitse_ja_tehosta_yrityksen_energiankayttoa/energiankayton_tehostamistoimenpiteet/kayttohyodykejarjestelmat/hoyry_ja_lauhde

Ojala, A 2009, AINEENSIIRTOPROSESSIT, TAMK, Luentomateriaali, Tampere.

Pihkala, J. 1998, Prosessitekniikan yksikköprosessit. Opetushallitus. Hakapaino Oy. Helsinki.

Pihkala, J. 2011, Prosessitekniikka, prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotanto-prosessit. Opetushallitus. Juvenes Print. Tampere.

[Pumppulohja] [www-sivu] [viitattu 31.1.2012] saatavissa:
http://www.pumppulohja.fi/p_lohja/kuvapankki.asp?alue=pumput

[Sachtleben GmbH] [www-sivu] [Viitattu 12.11.2011] saatavissa:
http://www.sachtleben.de/include/1_1_0_EN.html

Sachtleben Pigments Oy, sisäinen esite, RIKKIHAPON VÄKEVÖINTI HAPON TALTEENOTTO-OSASTOLLA, PROSESSIKUVAUS, [viitattu 14.11.2011]

Sachtleben Pigments Oy, sisäinen esite, powerpoint dia esitys [viitattu 12.11.2011]

Sachtleben Pigments Oy, sisäinen esite, RIKKIHAPON SUODATUS, [viitattu 23.12.2011]

Sachtleben Pigments Oy, sisäinen esite, jätehapon kiehumapisteen nousu / happoväkevyys, [viitattu 24.2.2012]

Tikka, J. 2011, Jälkipesusuodosten talteenoton ohjaus ja pesutorniväkevöinnin hallinta. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

[Titaanidioksidin valmistus] [www-sivu] [Viitattu 19.11.2011] saatavissa:
<http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/metallit/valmistus.htm>

[Työterveyslaitos] [www-sivu] [Viitattu 15.12.2011] saatavissa:
<http://www.ttl.fi/ova/rikkiha.html>

LIITTEET

Vain toimeksiantajan kappaleessa
