

MÄNTYÖLJYN PROSESSIMITTAUSTEN TARKASTELU

Härkönen Antti

Opinnäytetyö
Tekniikka ja liikenne
Sähkö- ja automaatiotekniikka
Insinööri (AMK)

2019

Tekniikka ja liikenne
Sähkö- ja automaatiotekniikka
Insinööri (AMK)

Tekijä	Antti Härkönen	Vuosi	2019
Ohjaaja	DI Matti Paaso		
Toimeksiantaja	Metsä Fibre		
Työn nimi	Mäntyöljyn prosessimittausten tarkastelu		
Sivu- ja liitesivumäärä	40		

Opinnäytetyössä käsiteltiin mäntyöljyn tuotantoprosessia ja siihen liittyviä mittalaitteita. Tavoitteena oli tutkia ja tarkastella laitoksen mäntyöljyn valmistusta ja mittalaitteita sekä selvittää niiden vaikutusta prosessissa. Työn toimeksiantajana toimi Metsä Fibre, joka on yksi johtavista sellun, sahatavaran ja muiden biotuotteiden valmistaja.

Mäntyöljy syntyy sivutuotteena mustalipeän haihdutuksessa. Lipeän pinnalta kuorittava suopa erotetaan mäntyöljyn valmistusprosessiin. Prosessissa kerätty suopa neutraloidaan ja palstoitetaan hapolla jatkuvatoimisesti.

Työn teoriaosiossa kartoitettiin mittalaitteiden toimintamallit, mäntyöljyn valmistus ja siitä jatkokäsiteltävät tuotteet. Pääasiallisena lähteenä käytettiin tehtaan sisäistä materiaalia, joka käsitteli haihduttamon mäntyöljyprosessia. Työssä käytettiin apuna prosessin käyttöliittymää, josta saatiin selville mittalaitteiden sijoitukset prosessissa.

Opinnäytetyössä koottiin mäntyöljyprosessin ongelmakohtia ja syitä niiden johtumiseen sekä käsiteltiin tärkeiden mittalaitteiden periaatteita. Työssä selvitettiin puun laadun merkitys mäntyöljyn tuotannossa ja verrattiin tehtaan sisäisesti prosessin välivaihetta tehden kuiva-ainemittauksia.

Technology, Communication and Transport
Electrical and Automation Engineering
Bachelor of Engineering

Author	Antti Härkönen	Year	2019
Supervisor	Matti Paaso, MSc (Tech.)		
Commissioned by	Metsä Fibre		
Subject of thesis	Measurement Analysis of Tall Oil Process		
Number of pages	40		

The subject of this thesis was to investigate tall oil production process and examine related measuring instruments. The aim was to study and review the tall oil production and measuring instruments and find out their impact in the process. The thesis was assigned by Metsä Fibre, which is one of the leading producers of pulp, sawn timber and other bioproducts.

Tall oil is produced as by-product in the evaporation process of black liquor. The soap that is skimmed from the top of the black liquor is separated to the tall oil production process. Collected soap is neutralized and treated continuously with acid.

The theoretical part of the thesis examined the operation of measuring instruments, tall oil production and follow-up products. The Main source was the factory's in-house material that focuses on the tall oil in process of evaporation. In this work, the process interface was used to find out the positions and other data of the measuring instruments.

In the thesis, the problematic spots and reasons in the tall oil process were collected and reasons why are they caused, and the principles of important measuring instruments were discussed. The importance of wood quality in the production of tall oil was investigated in the thesis and the process intermediate step was compared to other mills by taking dry matter measurements.

Keywords

tall oil, soap, measuring instruments, process

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	7
2	METSÄ GROUP	8
3	TALTEENOTTOLINJA	9
3.1	Haihduutamo	10
3.2	Mustalipeä	10
3.3	Suopa	10
3.3.1	Suovan alkuperä	11
3.3.2	Suovan käsittely	12
3.4	Mäntyöljy.....	13
4	MÄNTYÖLJYN TUOTTEET.....	14
4.1	Mäntyöljyn rasvahapot (TOFA)	15
4.2	Mäntyöljypiki (TOP).....	15
4.3	Hartsi (TOR)	15
4.4	Tislattu mäntyöljy (DTO)	16
5	MÄNTYÖLJYN VALMISTUS	17
5.1	Keräys/suovan erotus	17
5.2	Tasoitus	17
5.3	Neutralointi.....	17
5.4	Erotus ja pesu	18
5.5	Välireaktori.....	19
5.6	Palstoitus	19
5.7	Mäntyöljykeitin	20
5.7.1	Säiliödekantterikeittäjä	20
5.7.2	Panoskeittäjä	20
5.7.3	Separattorikeittäjä	21
5.7.4	HDS-keittäjä	21
5.8	Kuivaus	22
5.9	Säilytys ja varastointi	22
5.10	Hajukaasujen käsittely	23
6	MITTAUKSET	24
6.1	Prosessi mittaukset.....	24

6.1.1	Pinnanmittaus	24
6.1.2	pH.....	25
6.1.3	Virtaus.....	26
6.1.4	Lämpötila.....	27
6.1.5	Paine.....	28
6.1.6	Tiheys.....	29
6.2	Mittauksiin vaikuttavat tekijät	29
7	TULOKSET.....	31
7.1	Ongelmat ja ratkaisu vaihtoehdot	31
7.2	Vertailu.....	33
7.3	Mittaukset	34
8	JOHTOPÄÄTÖKSET	37
9	POHDINTA.....	38
	LÄHTEET.....	39

KÄYTETYT MERKIT JA LYHENTEET

CTO	Raaka mäntyöljy (crude tall oil)
TOR	Mäntyöljyhartsin (Tall oil rosin)
TOP	Mäntyöljypiki (Tall oil pike)
TOFA	Mäntyöljy rasvahappo (Tall oil fatty acid)
DTO	Tislattu mäntyöljy (distilled tall oil)
HDS	Hydrodynaaminen keitin (hydrodynamic separator)
MÖ	Mäntyöljy
ODt	Uunikuivattu tonni

1 JOHDANTO

Mäntyöljy on sulfaattisellun sivutuotteena muodostunut saippuaseos, joka erotetaan lipeän kierrossa. Pääosin rasva- ja hartsihapoista koostuva mäntyöljy erotetaan lipeän pinnalta dekantoimalla. Mäntyöljy on haitta polttolipeän seassa, minkä takia se on erotettava lipeän kierrosta. Erotuksen etuna mäntyöljystä saadaan lisätuottoa sellutehtaalle. Mäntyöljystä valmistetaan jalostetuotteita tislamalla sitä vaiheittain. Mäntyöljyn hartsihapoista, rasvahapoista ja muita tislauustuotteita voidaan käyttää liima-aineissa, maaleissa ja erilaisissa puhdistusaineissa.

Opinnäytetyö tehdään Kemin Metsä Fibren tehtaalle. Metsä Fibre on sulfaattisellun, sahatavaran ja muiden biotuotteiden valmistaja. Opinnäytetyössä aluksi esitellään sen toimeksiantaja ja alue, johon työ keskittyy. Tämän lisäksi työssä kerrotaan mäntyöljyn jalostetuotteisiin ja valmistukseen sekä syvennyttään mittalaitteisiin mäntyöljyn valmistuksessa.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on tutkia mäntyöljyprosessia ja siihen liittyviä mittalaitteita. Työssä käsitellään mäntyöljyn kiertoa, prosessin ongelmakohtia ja kehitysmahdollisuuksia. Opinnäytetyö on rajattu koskemaan vain mäntyöljyn kiertoa, valmisteita ja sen mittalaitteita talteenottolinjan osastoilla. Mäntyöljy käsitteenä tarkoittaa opinnäytetyössä raakaa mäntyöljyä, ennen jatkokäsittelyn tislausta.

2 METSÄ GROUP

Metsä Group on kansainvälisesti toimiva metsäteollisuuskonserni, jonka tuotanto perustuu puusta jalostettuihin tuotteisiin. Yhtiö perustettiin Suomessa 1934 Metsäliitto Oy:nä, jonka jälkeen vuonna 2012 uudisti yritys ilmettään ja muutti nimensä Metsä Groupiksi. Organisaation emoyhtiönä toimii Metsäliiton osuuskunta, joka koostuu 60 edustajasta ja yli 100 000 metsänomistajasta. Metsä Group toimii 30 maassa, joista seitsemässä (7) on tuotantoa ja työllistää yli 9000 henkilöä. Metsä Group on viidellä tytäryhtiöllä jakanut vastuualueet teollisuuden toiminnassa: Metsä Forest: puunhankinta, Metsä Wood: puutuotteet, Metsä Tissue: pehmo ja ruuanlaittopaperit, Metsä Board: kartonkia teollisuus ja Metsä Fibre: sellu- ja sahateollisuus. (Metsä Group 2019a.)

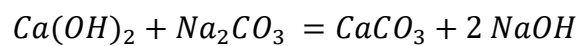
Metsä Group on kannattava ja kilpailukykyinen yritys, jonka kasvunäkymät ovat hyvät, kun uudet innovaatiot biotalouden tuotteista lisääntyvät. Puutuotteiden lisäksi keskitytään runsaan uusiutuvan energian omavaraiseen valmistamiseen, mikä parantaa yrityksen marginaalia liikevaihdossa. (Metsä Group 2019b.)

Metsä Fibre on osa metsäteollisuuskonsernia Metsä Groupia. Metsä Fibren omistavat emoyhtiö Metsäliitto Osuuskunta 50,1 %, Itochu Corporation 25 % ja Metsä Board 24,9 %. (Metsä Fibre 2019a.) Metsä Fibre valmistaa sulfaattiselluloosaa ja muita biotuotteita neljässä eri tehtaassa Suomessa: Joutsenossa, Kemissä, Rauhalla ja Äänekoskella, joihin se työllistää noin 1200 henkilöä. Metsä Fibren suurimmat toimialueet sellun valmistusprosessissa ovat puunkäsittely, massatehdas, talteenotto ja kuivaamo. (Metsä Fibre 2019b.)

3 TALTEENOTTOLINJA

Talteenottolinjan tehtävänä on päänsääntöisesti kemikaalien talteenotto ja energian tuottaminen prosessiin. Linja sisältää kaustisoinnin, meesauunin, kattilat (sooda- ja kuorikattila), haihduttamon sekä vesilaitoksen ja jätevedenkäsittelyn. Prosessin voi supistaa kahteen eriin kiertoon, kemikaali- ja kalkkikiertoon. (Knowpulp 2018). Kemikaalikierrossa keitosta tuleva mustalipeä haihdutetaan haihduttamalla 80 %:n kuiva-ainepitoisuuteen, josta se menee soodakattilalle polttoon. Soodakattilasta tuleva lipeäsula liuotetaan laihavalkolipeään, jolloin saadaan reaktiossa aikaiseksi viherlipeää.

Viherlipeä käsitellään kalkkikierrossa antaen sen reagoida veden ja kalkin kanssa luoden sakkaa kaavalla 1.



missä

(CaO) on poltetun kalkin kalsiumoksidi

(H_2O) on vesimolekyyli

$Ca(OH)_2$ on kalsiumhydroksidi

Na_2CO_3 on natriumkarbonaatti

$CaCO_3$ on kalsiumkarbonaatti

$NaOH$ on natriumhydroksidi

Sakka eli meesa poltetaan meesauunissa, joka palaa takasin retentioajan jälkeen kalkiksi kaavalla 2.



missä

$CaCO_3$ on kalsiumkarbonaatti

CaO on poltetun kalkin kalsiumoksidi

CO_2 on vapautuva hiilidioksidi

3.1 Haihuttamo

Haihuttamon ensisijainen tehtävä on poistaa mustalipeästä vettä, jotta saadaan tehokasta polttoainetta soodakattilalle. Keiton ja pesun jälkeen mustalipeä tulee noin 15 %:n kuiva-ainepitoisuudessaan haihuttamolle. Tavoitteena on nostaa mustalipeän kuiva-ainepitoisuus yli 80 %:iin tehden siitä energiatehokkaan polttoaineen. Soodakattilan höyryn määrä on suhteellisesti riippuvainen mustalipeän kuiva-ainepitoisuudesta, joka nostaa myös kemikaalikierron kapasiteetin määrää. (Knowpulp 2018.)

Keitossa syntyy mustalipeän lisäksi myös suopaa, kun rasvat ja hartsihapot saippuoituvat. Suovasta voidaan erottaa mäntyöljyä, joka on peräisin keitossa käytetystä puun pihkasta. Mäntyöljyn erotus antaa tehtaalle lisätuottoa, mutta myös vähentää haihuttamon likaantumista tai kattilan säätövaikeuksia. (Foran 2006, 3.7.) Opinnäytetyön aihe koskee haihuttamon osaprosessia, joka toimii omana kiertonaan, mutta riippuvaisena mustalipeän erotuksesta.

3.2 Mustalipeä

Mustalipeä on sellukeitosta tulevaa nestemäistä liuosta, jota soodakattila käyttää polttoaineena. Mustalipeän haihdutus suoritetaan tehtaalla seitsemässä (7) vaiheessa. Tullessaan kuitulinjalta, 15 %:n kuiva-aineyksiköltä mustalipeää sanotaan heikkomustalipeäksi tai syöttölipeäksi. Syöttölipeä menee alustavien haihuttimien läpi ”muuttuen” välilipeäksi. Haihdutuksen loppuvaiheessa sen kuiva-ainepitoisuus nousee yli 65 %:n ja sitä sanotaan vahvalipeäksi. Superin kautta vahvalipeä nostaa kuiva-ainepitoisuuttaan haluttuun 80 %:iin, jolloin se on valmis soodakattilan polttolipeäksi. (Metso DNA 2019.)

3.3 Suopa

Suopa on vaahtoutunutta saippuaa, joka nousee tilavuutensa ansiosta mustalipeän pinnalle. Suopa on luonnollinen tuote ja sisältää satoja eri yhdisteitä (Foran 2006, 3.7-1) Pinnalta suopa voidaan kerätä ylikkaatona laiha- tai välilipeäsäiliöiden

pinnalta ylikaatoputkien avulla keräilyssäiliöön. Suopa pumpataan tasaussäiliöihin, jotka on muotoiltu siten, että mustalipeä jäävät pystytään mahdollisimman hyvin laskeuttamaan säiliön pohjalle.

Suopaa poistetaan mustalipeästä muutenkin kuin mäntyöljyn jalostamiseen. Suopa on emäksinen saippuaseos, joka heikentää höyrystimen toimintaa mustalipeän vesipitoisuuden haihdutuksessa. Suopa lisää jäteveden myrkyllisyyttä, heikentää kattilan polttolipeän palamista ja saattaa aiheuttaa läikyttään liukastumisen ja putoamisen aiheuttamia vaaroja. (Foran 2006, 3.7-3.)

3.3.1 Suovan alkuperä

Suopa syntyy sulfaattikeitossa, kun emäksinen keittoneste liukenee puusta irtoaviin rasva- ja hartsihappoihin. Suopa kerätään keiton ja pesun aikana talteen suovankeräyssäiliöön. Suopa sisältää mäntyöljyä, vettä, mustalipeän kuiva-ainetta, ligniiniä ja erilaisia saippuoitumattomia aineita kuten rasvoja, alkoholia, terpeeniä ja hiilivetyä. Erotuksessa suovan nousuaikaan vaikuttavat puulaji, puun varastointi, vuodenaika, keitossa liuenneiden kiintoaineiden määrä, lämpötila ja keiton emäksisyys. Taulukossa 1 on esitetty puulajin vaikutus mäntyöljyn tuotantoon. (Foran 2006.)

Taulukko 1. Puulajien mäntyöljypitoisuus uunikuivattuun tonniin (Foran 2006).

Puulaji	MÖ kg/ODt puusta
Pitkäneulasmänty	43.5
Etelänkeltämänty	41.5
Loblollymänty	35.5
Strobusmänty	34.5
Kuusipuu	31

Talteenotossa mäntyöljyn lukemat uunikuivattua tonnia kohden ovat kuitenkin pienempiä, koska varastointi on vaihtelevaa ja toimintatavoissa on eroja. Puun

mäntyöljypitoisuuteen vaikuttavat myös puun ikä ja sen kasvupaikka (taulukko 2) (Foran 2006.)

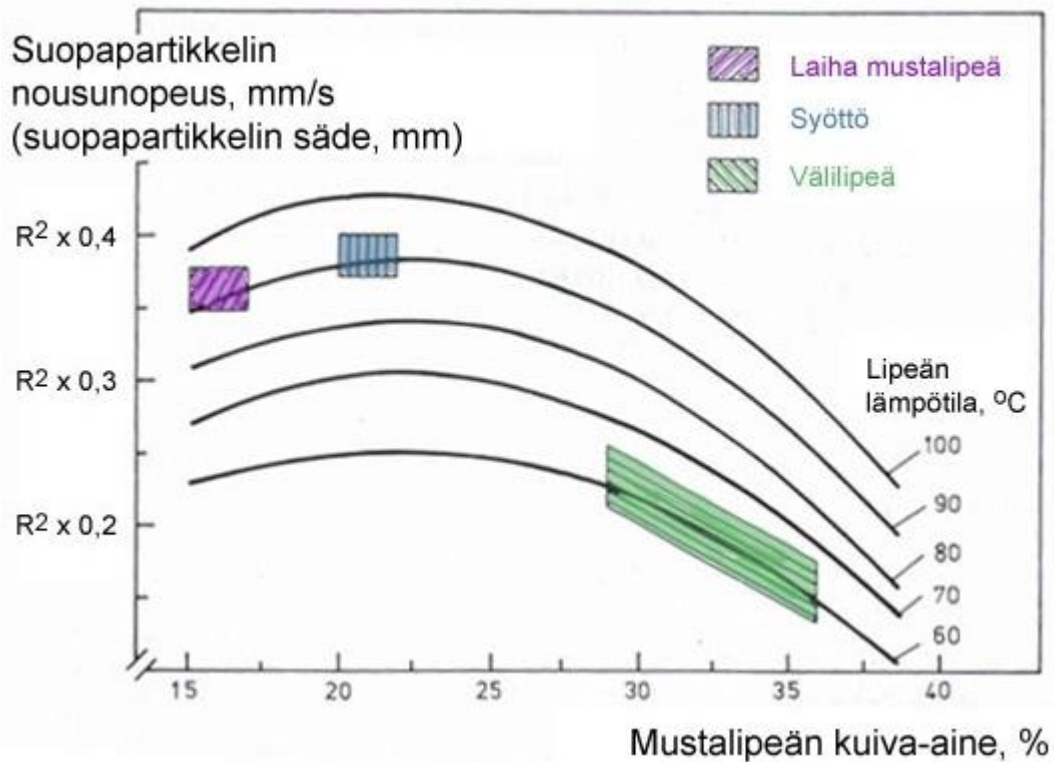
Taulukko 2. Alueittain puun mäntyöljypitoisuus uunikuivattua tonnia kohden (Foran 2006).

Maa/Alue	MÖ kg/ODt puusta
USA/Arizona	31.5
Ruotsi	25
Suomi	19.5
Canada	8.5

Suomen alhainen MÖ-tuotanto on taulukossa 2 laskettu mäntypuun ja koivupuun käytön keskiarvolla, jolloin tulos on odotettua matalampi koivupuun olemattoman mäntyöljypitoisuuden takia.

3.3.2 Suovan käsittely

Suopaa käsitellään ensimmäisen kerran sellun pesuvaiheessa. Suopa erotetaan pesusta, jotta suovan laatu olisi mahdollisimman virheetön. Suopa pumpataan haihduttamolle mustalipeän kanssa, jossa se prosessoidaan eri vaiheissa. Lämpötilalla ja lipeän kuiva-ainepitoisuudella on suuri merkitys suovan erottumiseen mustalipeästä. (Ek, Gellerstedt & Henriksson 2009.) Suopapartikkeleiden nousunopeus eli erottuminen on suurimmillaan, kun mustalipeän kuiva-aineprosentti on 21-25 %. Kuviossa 1 on verrattu suopapartikkelien nousunopeutta eri lämpötilan vaikutuksella. (Knowpulp 2018.)



Kuvio 1. Suopapartikkelin nousunopeus mustalipeään nähden (Knowpulp, 2018).

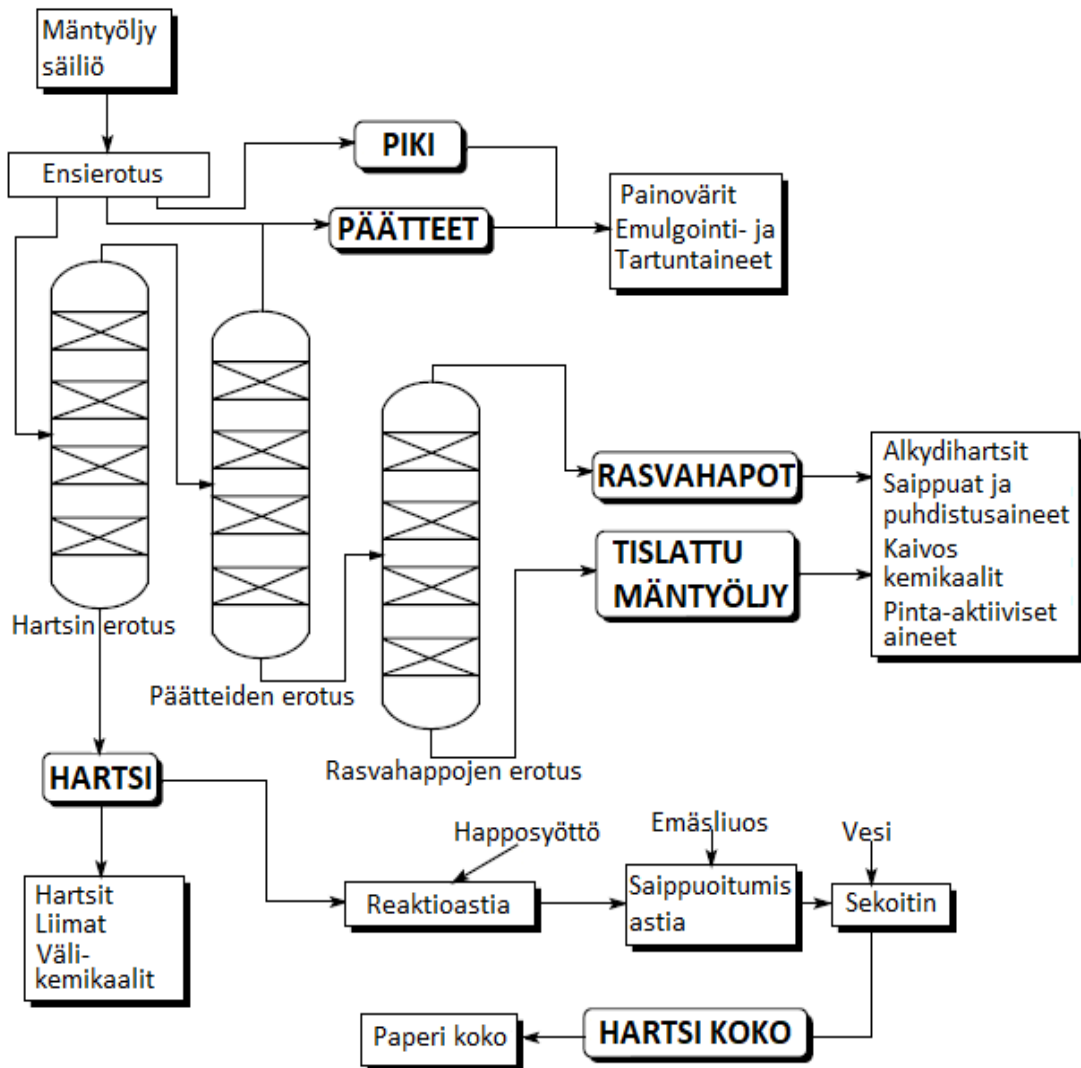
3.4 Mäntyöljy

Mäntyöljy sai nimensä sen perusteella, koska havupuissa on korkea pihkan muodostumisaste, varsinkin mäntypuussa. Havupuilla parenkyymisoluisissa sijaitsevat pihkan rasvahapot ja pihkatiehyeissä on hartsihappoja. Mäntyöljy on sivutuote sulfaattisellun valmistuksessa, jossa rasva- ja hartsihapot saippuoituvat emäksisessä keittonesteessä. Lipeän haihtuessa, saippuat erottuvat lipeän pinnalle. Suopa kuoritaan keitetyn lipeän pinnalta, jonka jälkeen se jatkoprosessoidaan. Esi-asteena mäntyöljyn valmistuksessa on suovan palstoitus, joka on reaktion tulos keitossa tapahtuneesta liukenemisestä. (Foran 2006.)

Mäntyöljyn valmistuksessa seurataan sen lopullista laatua vesipitoisuuden ja happoluvun avulla. Tavoiteltu mäntyöljyn vesipitoisuus on mahdollisimman pieni eli alle 1 %. Happoluku kertoo liuenneen kaliumhydroksidin (KOH) määrän mäntyöljyssä. Mäntyöljy voidaan myydä jatkojalostettavaksi moniin tuotteisiin. Valmiilla mäntyöljyllä vesi- ja rikkipitoisuudet ovat mahdollisimman pienet. (Knowpulp 2018.)

4 MÄNTYÖLJYN TUOTTEET

Tislaamalla mäntyöljyä voidaan erottaa sen molekyyllisidoksesta eri jakeita jatkokäyttöä varten kaupallisiin lopputuotteisiin (Pohjakallio 2014). Mäntyöljytislaamo perustuu haihdutusprosessiin, jossa tyhjiön korkeassa lämpötilassa mäntyöljyä erotetaan vaiheittain eri asteisen haihtumispisteen avulla ja kerätään talteen mäntyöljyn seokset. Kuviossa 2 näkyy eri mäntyöljyn tuotteiden prosessoinnit tislauksjärjestyksessä ja niistä valmistettavat käyttötuotteet. Prosessissa kaikkein haihtuvimmat neutraalit ja lyhytketjuiset rasvahapot erotetaan omina virtauksina. Lyhytketjuisia rasvahappoja kutsutaan mäntyöljy päätteiksi (TOH). (Wansbrough 2001.)



Kuvio 2. Mäntyöljy tuotteet (Wansbrough 2001.) (Muokattu alkuperäisestä lähteestä)

4.1 Mäntyöljyn rasvahapot (TOFA)

Rasvahapot ovat mäntyöljyn tyhjiötislauksen tuote. Rasvahappojakeita tuotetaan kahteen eri pääfraktioon, jossa toinen sisältää 1 % rasvahappoja ja toinen 30 %. (Knowpulp 2018.) Mäntyöljyrasvahapot saadaan talteen erottamalla siitä ensin muut tuotteet, kuten mäntyöljypiki, -hartsit ja osa saippuoitumattomista aineista (Pinechemicalgroup 2011). Optimaalinen tislusprosessi tuottaa hyvin puhdasta rasvahappoa, mikä tekee siitä ihanteellisen raaka-aineen monille reaktiolle ja välituotteille (Forchem 2004).

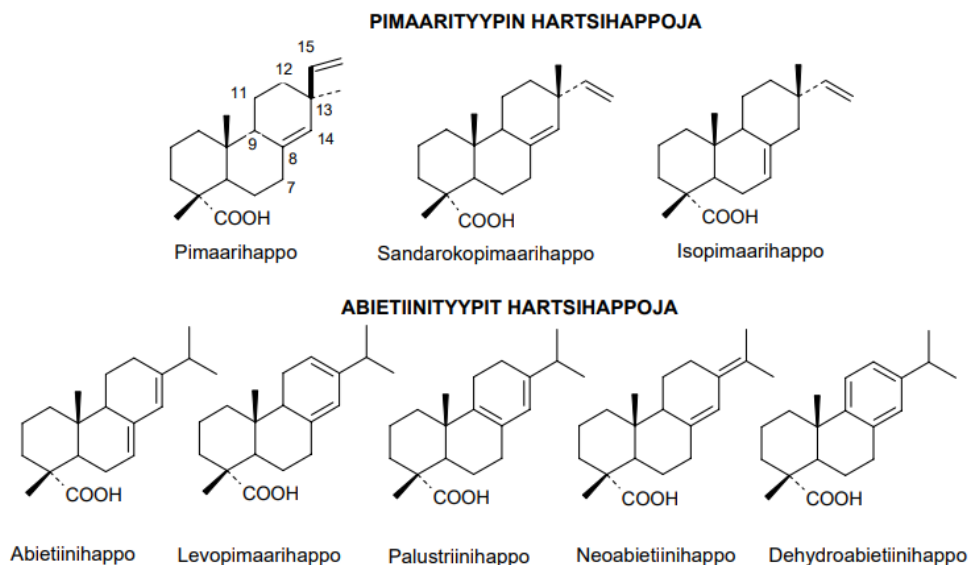
Mäntyöljyrasvahappoja käytetään öljykenttämikaaleissa, metallintyöstönes-teissä, nestemäisissä puhdistusaineissa, tekstiilikemikaaleissa, polttoaineen lisä-aineissa, rakennuskemikaaleissa, kumissa ja renkaissa, metallien stabilointiai-neissa, malmin vaahdotuksessa ja rasvajohdoksissa. (Wansbrough, H. 2001.)

4.2 Mäntyöljypiki (TOP)

Veden erotuksen jälkeen poistetaan mäntyöljypiki (TOP) ohutfilmiprosessilla (Knowpulp 2018). Mäntyöljypikeä käytetään yleisesti kalkkiuunin polttoaineena sellutehtaalla tai muun raskaan polttoöljyn korvaajana. TOP sopii myös tuotekyl-lästeiksi lähinnä liimoihin, painoväreihin tai muihin sideaineisiin. Neste Oil Oy on aloittanut ensimmäisenä maailmassa mäntyöljypien käytön liikennepolttoainetuotannon raaka-aineena. Mäntyöljypikeä syntyy mäntyöljyteollisuuden sivutuotteenä Suomessa vuosittain noin 100 000 tonnia. (Lipponen, K. 2013.)

4.3 Hartsit (TOR)

Mäntyöljyhartsit kerätään ensimmäisen tislusvaiheen alaosasta ja sen sisältöä edustavat isopimaari-, abietiini-, palustriini-, neoabietiini-, dehydroabietiinihapot ja muut hapot (Kuvio 3). Hartsin valmistus tapahtuu erottamalla siinä olevat rasvahapot niin että rasvahappopitoisuus laskee alle 5 %:iin. (Pinechemicalgroup 2011.)



Kuvio 3. Mäntyöljyhartsin koostumus (Vuorinen, T. 2008).

Hartsi luokitellaan teollisuudessa pehmenemispisteen lämpötilaluokituksella, joista korkein on ”vahva” hartsi. Hartsia käytetään liimojen valmistukseen, painoväri paperien liimaukseen ja kumin koostumuksen kovettamiseen. Maailman hartsimarkkinoiden arvioidaan olevan noin 2,5 miljoonaa tonnia, joista 25 %, 500 000 tonnia on peräisin mäntyöljystä. (Forchem 2004.)

4.4 Tislattu mäntyöljy (DTO)

Tislattu mäntyöljy on raakamäntyöljyn, CTO tyhjiötislauskeimen tuote (Pinechemicalgroup 2011). Seoksessa ei ole lainkaan saippuoimatonta ylijäämää vaan se koostuu täysin rasva- ja hartsihapoista. Tislattun mäntyöljyn hartsipitoisuus on yleensä 25-30 %. DTO on erinomainen ominaisuuksiltaan käytettäväksi reaktioihin ja sekoitettaviin tuotteisiin, kuten mäntysuopaan, pesuaineisiin ja lakkoihin. (Forchem 2004.) Öljyteollisuudessa sitä voidaan käyttää korroosion estoaineena ja voiteluaineena (Wansbrough 2001).

5 MÄNTYÖLJYN VALMISTUS

5.1 Keräys/suovan erotus

Suopa kerätään haihduttamalla laihalipeäsäiliöstä ylikaatona jatkuvana prosessina suovankeräyssäiliöön, jossa sitä kierrätetään ja pumpataan suovan tasaussäiliöihin. Ylikaatona toimiva prosessi perustuu dekantointiin. (MF Kemi 2002). Käsite dekantointi ottaa huomioon suovan nousuajan, joka on suurempi kuin mustalipeän laskeutumisaika. Prosessiin vaikuttaa pääsääntöisesti suovan ja mustalipeän laatu ja lämpötila. Käytännössä välilipeävarastointilavuuden tulisi olla mitoitettu lipeän laskeutumisnopeuteen, suuren tuotannon vuoksi se ei kuitenkaan aina ole mahdollista, mikä tarkoittaa pienempien suopapartikkelien ohjautumista mustalipeän mukana polttoon. Keräyssäiliössä olevan pumppauksen tarkoitus on hajottaa suopapartikkeleja ja estää niiden agglutinoituminen. (Knowpulp 2018.)

5.2 Tasoitus

Tasoitus tapahtuu tasaussäiliössä, jonka sisäinen putkisto on muotoiltu niin, että suovassa oleva lipeä pystyy mahdollisimman hyvin laskeutumaan säiliön pohjalle. Laiha- ja välilipeäsäiliöstä pumpataan seos reikäputken läpi säiliön alosaan, jotta lipeän laskeutumisnopeus olisi mahdollisimman suuri. Tasaussäiliöstä suopa voidaan pumpata joko suovan neutralointiin, palstoitukseen tai kierrättää takaisin säiliöön reikäputken kautta. Kahden tasaussäiliön tarkoituksena on kierrättää seisovan säiliön suopaa. Prosessin tarkoituksena on pitää haluttua syöttöpainetta säiliössä annostelu pumpulle. Pumppaus jatkoprosessiin voi tapahtua vain yhdestä tasaussäiliöstä kerrallaan. Tasaussäiliöiden pohjalle kerääntynyt mustalipeä pumpataan takaisin syöttölipeäsäiliöön sekvenssin omaisesti tietyin väliajoin. (MF Kemi 2002.)

5.3 Neutralointi

Suopa pumpataan yleisesti jatkokäsittelyyn neutralointilaitokselle. Suovan neutralointi tapahtuu ensin lisäämällä paineenkorotuspumpulla sen sekaan vettä suh-

desäädöllä ennen reaktoria, seos sekoitetaan 45°C lämpötilaan. Neutralointireaktoriin johdetaan kaasuasemalta hiilidioksidia, joka reagoi paineen alla veden kanssa luoden hiilihappoa kaavalla 3.



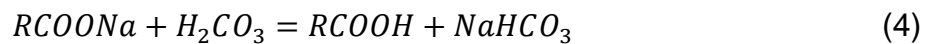
missä

CO_2 on hiilidioksidi

H_2O on vesimolekyyli

H_2CO_3 on hiilihappo

Osa suovasta reagoi hiilihapon kanssa kaavalla 4.



missä

$RCOONa$ on suopa

H_2CO_3 on hiilihappo

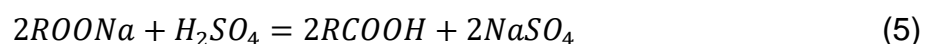
$RCOOH$ on reagoimaton suopa

$NaHCO_3$ on natriumvetykarbonaatti

Reaktori on varustettu sekoittimella, joka auttaa suovan ja hiilihapon keskeisessä reaktiossa. Reaktiotuote siirtyy ylivirtauksena kaasunerotusreaktoriin, jossa on myös sekoitin. CO_2 -kaasuasemalla on hiilidioksidisäiliö, josta nestemäinen CO_2 johdetaan höyrystimen kautta neutralointilaitokselle. (MF Kemi 2002).

5.4 Erotus ja pesu

Neutraloidusta suopa-hiilihapposeoksesta (bikarbonaattivesiseos) poistetaan kaasut pintasäädön mukaan kaasunerotusreaktorissa, josta kaasut lähtevät kaasupesurille. Kaasunerotettu seos pestään staattisessa sekoittimessa rikkihapolla säätäen sen happamuusastetta (pH). Neutraloinnissa reagoimaton suopa reagoi rikkihapon kanssa kaavalla 5.



missä

$2ROONa$ on reagoimaton suopa

H_2SO_4 on rikkihappo

$2RCOOH$ on happokloridit

$2NaSO_4$ on natriumsulfaatit

Rikkihappo suopaan (Metso DNA 2019).

Reagoanut seos johdetaan suopaöljy säiliöön, jossa ominaispainoltaan raskaampi bikarbonaattivesi laskeutuu pohjalle ja kevyempi suopaöljy nousee pinnalle (MF Kemi 2002).

5.5 Välireaktori

Suopaöljysäiliöltä öljy kuoritaan ja pumpataan suorahöyrykuumentimien ja staattisen sekoittimen kautta välireaktoriin. Välireaktori vapauttaa kaasuja suopaöljystä, jossa sen lopullinen eroaminen tapahtuu. Suopaöljy johdetaan välireaktorista palstoituksen annostelupumpulle. (MF Kemi 2002.)

5.6 Palstoitus

Suopa on välireaktorista nostettu korkeaan lämpötilaan. Ennen suorahöyrykuumentinta suopaan lisätään vettä, joka pitää emäveden tiheyden oikeassa arvossa. Rikkihappoa tai klooridioksidilaitokselta tullutta jätehappoa pumpataan suovan sekaan ennen staattista sekoitinta. Rikkihapon pumppausmäärä on suhdessä ohjattu ja se seuraa mäntyöljyn pH-arvoa. Suovan ja rikkihapon seos johdetaan reaktoriin. Reaktorissa tehostetaan hapon ja suovan sekoittumista, vähennetään kuohuamista kaasujen erottuessa ja saatetaan muodostunut kipsi reaktioseokseen. Reaktioseos virtaa ylikaatona mäntyöljykeittimelle. (MF Kemi 2002.)

5.7 Mäntyöljykeitin

Mäntyöljykeittimessä mäntyöljy erotetaan tiheyden perusteella emävedestä, kipsistä, ligniinistä ja muista kuiduista. Seos saapuu ylikaatona reaktorista keittimeen, jossa sekoitin tehostaa reaktion loppuunsaattamista. Mäntyöljy nousee tiheydeltään kevyimpänä faasina keittimen yläosaan ja sieltä ylikaatona imusäiliöön. (MF Kemi 2002.) Keittoprosessi on riippuvainen mäntyöljykeittimen tyypistä. Keittimiä on tällä hetkellä käytössä neljällä eri tavalla toimivaa prosessia (Knowpulp 2018.)

5.7.1 Säiliödekanterikeittäjä

Jatkuvatoimisessa säiliödekanterikeittäjässä on erillinen reaktori, jossa mäntyöljyn rikkihapotus tehdään. Reaktioseos kuumennetaan syöttämällä höyryä reaktioseokseen, jotta saavutetaan tarvittavan rikas reaktio lämpötila. Säiliödekanterikeittäjän ominaisuutena on se, että reaktioseos johdetaan dekantointisäiliöön keskivaiheilta sen sijaan, että se yli kaadettaisiin säiliön pinnalle. Selkeytynyt mäntyöljy erotetaan ylijooksuna pumppaussäiliöön, kun dekantointisäiliön pohjalla olevan valkolipeän kierto estää tukkeutumisen. (Knowpulp 2018.)

Ligniini pyrkii kasautumaan säiliön pohjalle, koska se on emävettä kevyempää. Kerroksen poisto tapahtuu, kun ligniini on tiivistynyt säiliön alaosaan. Ligniini- ja kuitupitoisuus ovat prosessiin nähden melko suuret, mikä tekee erotusosassa kiintoainepitoisuuden sakeaksi, näin ollen erotuksen tuotanto jää melko alhaiseksi. (Knowpulp 2018.)

5.7.2 Panoskeittäjä

Panoskeittäjässä reaktorissa keitetään suopaa erä kerrallaan. Reaktoriin pumpattuun suopaan lisätään vesi ja rikkihappo, joiden seos kuumennetaan höyryllä pumpulla sekoittaen. Pienemmän tilavuuden ansiosta mäntyöljy nousee säiliön pinnalle, kun taas emävesi ja ligniini erottuvat pohjalle. Alempi kerros pumpataan emävesisäiliöön neutralointiin. Mäntyöljy erotetaan pesusäiliöön pestäväksi vedellä. Mäntyöljystä kuivataan vesi kuivaussäiliössä höyrystäen loput vesijäämät reaktiosta. (Knowpulp 2018.)

5.7.3 Separaattorikeittäjä

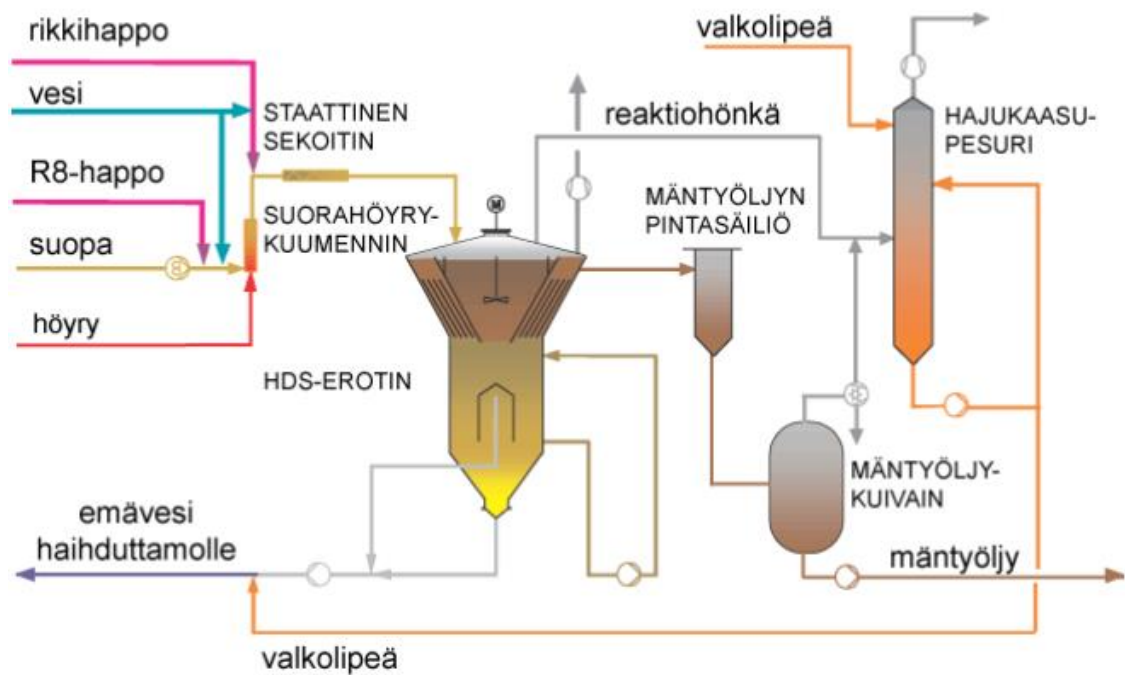
Separaattorilla tapahtuva keittäminen on jatkuvatoiminen prosessi. Mäntyöljy erotetaan separaattorilla. Separaattorissa mäntyöljy nousee pinnalle ja tiheydeltään painavimmat seokset laskeutuvat pohjalle. Mäntyöljy siirtyy ylijuuksuna mäntyöljysäiliöön.

Separaattorikeittäjässä rikkihappo ja vesi lisätään suovan sekaan sekoituskappaleessa. Seos kuumennetaan höyryllä, jolloin hapotusreaktio jatkuu reaktorissa. Reaktorin viipymäajan jälkeen seos pumpataan separaattorikeittäjälle. Emävesi ja ligniini pumpataan jatkuvana virtana pois säiliöstä.

Separaattorin seisova keitin tukkeutuu helposti kipsillä, jonka johdosta hapotukseen syötetään kalkin esto happoa, kuten heksametafosfaattia. Separaattorikeittäjä ei ole yleinen mäntyöljynkeitto menetelmä sen korkean puhdistustöiden määrän takia. (Knowpulp 2018.)

5.7.4 HDS-keittäjä

Tehtaalla käytössä oleva HDS (hydrodynamic separation) -keitin kuvassa 1, toimii jatkuvatoimisesti. Hapotus tapahtuu reaktiolinjassa ja mäntyöljyn erotus tehdään HDS-dekantterissa. Reaktioputkessa suopa, rikkihappo ja laimennusvesi reagoivat keskenään ja jatkavat reaktion loppuun reaktorissa tarvittavan viipymäajan verran. (MF Kemi 2002.) Mäntyöljy nousee tiheydeltään kevyimpänä aineena pinnalle. Emävesi, kipsifaasit ja muut raskaammat partikkelit pumpataan pois HDS-keitimen pohjalta. Emävettä kierrätetään sekvenssiohjauksella, jotta ligniiniä ei erottuisi välikerrokseksi. Ligniiniä kerätään ja poistetaan jaksoittain emävesilinjaan säiliön keskivaiheelta. (Knowpulp 2018.)



Kuva 1 HDS-Keitin (Knowpulp 2018).

5.8 Kuivaus

Mäntyöljy siirtyy imusäiliöön keittimeltä. Imusäiliön tarkoituksena on katkaista tyhjiön pääsy kuivaussäiliöstä MÖ-keittimeen. (Metso DNA 2019). Öljyerottimen jälkeen mäntyöljyssä on vielä vettä. Mäntyöljy kuivataan lauhduttimella ja pumpulla tehdyssä tyhjiössä, jolloin vesipitoisuus saadaan alle yhden prosentin. Mäntyöljyn lämpötila laskee sitä enemmän mitä suurempi vesipitoisuus siinä on ollut. Kuivauksen jälkeen mäntyöljy pumpataan varastointisäiliöön. (MF Kemi 2002.)

5.9 Säilytys ja varastointi

Mäntyöljy saapuu varastointisäiliöön reiällisen renkaan kautta. Säiliön lämpötila riippuu mäntyöljyn lämpötilasta, tavoitteena on saada lämpötila pysymään 50°C lähellä. Säiliössä ei ole lämmitystä. Mäntyöljyn laatua tarkastelee sen happoluku. Happoluku voi laskea, jos sen varastointilämpötila on liian korkea. Happoluvun lasku johtuu rasvahappojen ja rasva-alkoholien esteröitymisreaktiosta. (Knowpulp 2018). Mäntyöljyn jäähtytys varastointilämpötilaan tapahtuu kuivaimen jälkeen olevalla lämmönvaihtimella, jossa jäähtytysvetenä käytetään lämmintä vettä (MF Kemi 2002).

Lastauspaikalta on mahdollista pumpata mäntyöljyä säiliöstä autoon, joka vie mäntyöljyn jatkokäsiteltäväksi. Pumppauksen jälkeen linja huuhdellaan höyryllä tukkeutumisien estämiseksi. Tukkeutumia voi syntyä mäntyöljylaitoksella paljon, jos laitteistoa ei pestä säännöllisesti. Pesuun voi käyttää lämmintä vettä tai 40 %:sta lipeää. (MF Kemi 2002.)

5.10 Hajukaasujen käsittely

Suovan neutralointilaitoksen, MÖ-keittämön ja muiden osaprosessin hajukaasut kerätään yhteen ja johdetaan kaasupesurille, pois lukien suovantasaussäiliöt ja suopaöljysäiliö, joiden hajukaasut johdetaan laimeiden hajukaasujenkeräysjärjestelmään. (MF Kemi 2002.)

Kaasut johdetaan pesurin alaosaan, jossa pesulipeä pumpataan pesurin yläosasta vastavirtaan kaasuvirtauksen kanssa. Pesulipeänä käytetään natriumhydroksidia virtaussäädön ohjaamana kaasupesurin kiertopumpun imupuolelle. Pesurilta kaasut johdetaan puhaltimen avulla hajukaasujen keräilysteemiin. Varmistuksena pesurissa on ylijuoksu, joka johdetaan alkalikanavaan. (MF Kemi 2002.)

6 MITTAUKSET

6.1 Prosessimittaukset

Erilaisilla mittauslaitteilla pystytään seuraamaan ja ohjaamaan prosessia valvomosta. Mittauslaitteet mittaavat erien nesteiden ja muiden kiintoaineiden ominaisuuksia, määriä ja rajoja. Mittaukset ovat edellytyksiä tuotannon ja laadun tehokkaaseen hallintaan. Prosessimittaus- ja automaatiolaitteita käyttämällä voidaan tuotantoa hallita aina raaka-aineen käsittelystä lopputuotteen varastointiin asti. (Sinrol 2017.) Tässä luvussa keskitytään automaatio- ja kenttäinstrumentointilaitteisiin ja niiden vaikutukseen mäntyöljyprosessin toiminnan kannalta.

6.1.1 Pinnanmittaus

Pinnankorkeuden mittaukseen ja valvontaan vaikuttaa sen mittaavan aineen koostumus. Mäntyöljyn valmistuksessa mitattava aine esiintyy pääosin nestemäisessä olomuodossa säiliössä ja reaktoreissa. Mittauksessa on otettava huomioon suovan vaahtoisuus, joka voi häiritä mitattavaa pintaa. Kemiallisesti aggressiivinen aine kuluttaa, saattaa aiheuttaa häiriötä ja mittausvirheitä, mikä on otettu huomioon anturi valinnassa ja sen kunnossapidossa, kuten pesussa. (Sarlin 2018.)

Mäntyöljyprosessin ensimmäinen pinnanmittaus tapahtuu suovan keräyssäiliössä. Mittauksesta näkee sen, paljonko suopaa on kerätty keiton laihamustalipeästä välilipeäsäiliön kautta suovankeräyssäiliöön. Säiliön pinnankorkeus ohjaa pumppua suovantasaus säiliöille. (Metso DNA 2019.) Suopasäiliöiden pinnanmittauksen tarkoituksena on pitää säiliöiden pinnat riittävän korkeina, jotta estetään liian alhaisen pinnan takia suovan koostumuksen muuttuminen vaahtomaiseksi. Pinnankorkeus ohjaa suovan pumppausta ja automaattiventtiiliä neutralointiin. (MF Kemi 2002.)

Neutralointiin lisättävän nestemäisen hiilidioksidisäiliön (CO₂) pinnanmittauksesta näkee sen, milloin on tarve ostaa lisää hiilidioksidia prosessiin. Mittaus antaa hälytyksen, kun pinta laskee tavoitellun arvon alapuolelle. Neutraloinnin kaasuerotuksen pinnanmittaus säättää rinnan venttiiliä, joka ohjaa poistuvaa suopavirtaa rikkihappopesurille asetusarvon mukaan. (MF Kemi 2002.)

Suopaöljysäiliön pinta kertoo, paljonko suopaöljyä on valmiina esipalstoituksen jälkeen. Palstoituksessa välireaktorissa tapahtuva kaasuerotuksen pintaa säädetään automaattiohjatusti, jotta reaktiossa olevilla kaasulla on tarpeeksi tilaa erottua suopaöljystä. (MF Kemi 2002.)

HDS-keittimen pinnanmittauksesta näkee vain sen kokonaispinnan. Pinnanmittauksen ja ajomallin optimoimisen kannalta olisi kannattavaa lisätä pinnanmittaus, josta näkisi pinnalle nousseen mäntyöljykerroksen paksuuden. Prosessinohitajan mukaan mittauksen lisäksi pitäisi kuitenkin asettaa säädettävä raja käyttöliittymään, jotta mäntyöljyn pintaa ei ajeta yhden vuoron aikana tyhjäksi. Imusäiliön pintaa säädetään ohjaamalla poistuvan mäntyöljyn virtausta. Kuivaussäiliön pinnansäätö on asetettu suhteelliseksi emävesivirtauksen kanssa. Valmiin raakamäntyöljysäiliön pinnanmittauksen avulla lasketaan sen tilavuus kaavalla 6. (Metso DNA 2019.)

$$\frac{a}{100} \% * b = MÖ_{määrä} \quad (6)$$

missä

a on pinnan korkeus

b on säiliön kokonaistilavuus (m³)

6.1.2 pH

Liuoksen happamuuden tai emäksisyyden arvon määrittää pH-mittaus. Anturin sisältämä yhdistelmä elektrodi, lasi- ja vertailuelektrodi määrittää arvon potentiometrisesti. Mitattavan nesteen ja pH-mittarin elektrodin välille syntyy jänniteero. (Solunetti 2006.) PH-arvon mittaaminen on mäntyöljyprosessin kannalta tärkeä, jotta suopaa pystytään käsittelemään ja hapottamaan riittävällä tarkkuudella. Alkalimetallit voivat kuitenkin prosessissa häiritä mittausta antaen liian pieniä pH:n arvoja. (Opetushallinto 2017.)

Mäntyöljyn prosessin pH-arvoa aletaan tarkkailemaan esipalstoituksen jälkeen, kun suopa on pesty rikkihapolla. Rikkihappo on erittäin hapan aine, sen väkevyydestä riippuen oleva pH-pitoisuus on yleisesti lähellä yhtä (1,0). (Taulukot.com 2008). Keittimeltä poistuvan emäveden pH-mittaus ohjaa automaattilla suopa

seoksen ja rikkihapon suhdetta säätämällä rikkihapon määrää palstoitukseen (Metso DNA 2019).

6.1.3 Virtaus

Teollisuusolosuhteissa käyttökohteen tarpeesta riippuen virtausmittaus mittaa nesteen, kaasun tai muun kiintoaineen virtausta. Virtausmittauksella voi havaita prosessin linjastoissa tapahtuvia tukoksia. (Autrol 2019.) Virtaus mittaa pääsääntöisesti mäntyöljyprosessissa suovan virtausta ja siihen lisättävien aineiden säätöä.

Suovankeräyssäiliön virtaus mittaa pohjasta takasin pumpattavan lipeän määrää syöttölipeäsäiliöille. Mittaus on riippuvainen pumppaussekvenssistä, jossa pumppauksen asetettu tauko aika määrittää lipeän poistumisen. Suopaan lisättävän lämpimän veden määrää, tasaussäiliön jälkeen, säädetään virtaussäädöllä oikeaan lämpötilaan. Ennen neutralointia mitataan suovan kokonaismassavirtaus, jotta virtausmittauksen ohjaamalla pumpulla voidaan suhdessäädöllä lisätä tarvittava vesi neutralointireaktoriin. (Metso DNA 2019.)

Hiilihapon määrä neutralointiin mitataan virtausmittauksen avulla. Virtausmittaus on apuna laskemaan säädettävää painetta neutralointiin. Virtausmittaus on apuna suovan esipalstoituksessa, kun rikkihappoa lisätään. Suhdesäätimellä ohjattavaa rikkihappovirtausta ajetaan suovan pesurille. Esipalstoitetussa suopaöljysäilissä bikarbonaattiveden virtausta säädetään takaisin laihalipeälinjaan. (Metso DNA 2019.)

Palstoitukseen säädetään menevän suovan virtausta. Virtaussäädin antaa ohjauksen reaktorin syöttöpumpun invertterille, joka toimii suovan annostelupumpuna reaktorin kautta mäntyöljykeittimeen. Suovan virtaus palstoituksessa vaikuttaa siihen lisättävien veden ja rikkihapon määrään, jotka ovat suhteutettuna virtausmittauksilla suopaan nähden. Keittimestä lähtevä emäveden virtaus ohjaa keittimen pintaa. Keittimen pinnan on pysyttävä riittävän tasaisena, jotta mäntyöljyä saadaan erotettuna ylikaatona kuivaimelle. Virtausmittaus lukee kuivaimen pinnankorkeutta ja säätää emäveden poistoa pinnan laskiessa. (Metso DNA 2019.)

Valmiin mäntyöljyn määrää lopulliseen mäntyöljysäiliöön säädetään mäntyöljyn virtauksella. Mittauksen säädin ottaa huomioon asetusarvon laskennassa suovanvirtausmäärän palstoitukseen, mäntyöljyn tiheyden, keittimen pinnankorkeuden ja kuivaussäiliön lämpötilaeron. Tuotantotavoitearvo on alustettu, mutta operaattori voi asettaa säädölle tavoitearvot sekä tehostaa tai heikentää kunkin mittauksen vaikutusta säädössä. (MF Kemi 2002.)

6.1.4 Lämpötila

Prosessin yksi tärkein mittasuure on lämpötila, sillä jokainen prosessissa oleva aine ja komponentti on alttiina lämpötilan vaikutukselle. Mäntyöljyprosessissa on monia suovan liukenemis- ja sekoitusvaiheita, joiden reaktioaikaan lämpötilalla on vaikutusta. Lämpötilamittaukset voivat johtaa prosessissa tuotannon menetyksiin, jos mittaustulokset ovat virheelliset. (Frondelius 2005.)

Jokainen säiliö, missä suopaa käsitellään, on varustettu lämpötilamittauksella. Lämpötilamittaus seuraa ja antaa hälytyksen, jos suovan lämpötila keräyssäiliössä nousee liian korkeaksi. Liian korkea lämpötila edistää suovan liukoisuutta lipeään, joka aiheuttaa ongelmia suovan dekantoinnissa. Suopa voidaan esijäähdyttää tasaussäiliöiden välissä lämpötilan mukaan ennen neutralointia. (MF Kemi 2002.)

Neutralointireaktorissa suopaan sekoitettavan veden lämpötilaa säädetään reaktorin lämpötila-anturin ohjaamalla kuristus venttiilillä. Neutralointiin lisättävä hiilidioksidin lämpötila mitataan ja laskiessa alle tietyn asteen se sulkee aseman pikasulun, jotta reaktorin lämpötila ei pääse laskemaan. Neutraloinnin jälkeen suopaöljy on säiliössä huomattavasti kylmempää, kun kaasut on erotettu ja rikkihappo lisätty. (Metso DNA 2019.)

Suopaöljyn lämpötila säädetään ohjaamalla lämmityshöyryn virtausta lämpötilan mukaan suorahöyrykuumentimeen. Välireaktorissa tapahtuva kaasujen eroaminen vaatii korkeaa lämpötilaa. Lämpötilansäätö tapahtuu ohjaamalla höyryvirtaa lämmitykseen. Suopa lämmitetään vielä ennen palstoituksen rikkihappolisäystä ohjaamalla lämpötilan mukaan höyryn määrää suopaseokseen. HDS-keittimen ja sen reaktorin lämpötilasta nähdään mäntyöljyseoksen lämpötila. (Metso DNA 2019.)

Erotetun mäntyöljyn kuivauksessa irtoaa lämpöä hajukaasupesurille, kun siitä erotetaan höyryt. Kuivaimen molemmilla puolilla on lämpötilamittaus, josta voi nähdä erotuksen. Mäntyöljy jäähdytetään lämmönvaihtimen lämpötilaa ohjauvalla jäähdytysvedellä ennen varastointia. Varastointilämpötila ei saa olla liian korkea, etteivät mäntyöljyn happoluku ja laatu laske. (Metso DNA 2019.)

6.1.5 Paine

Paine on prosessisuure, jolla pystytään mittaamaan muutakin kuin nesteen tai kiintoaineen painetta. Paineen avulla voidaan selvittää esimerkiksi pinnankorkeutta tai virtausmäärää. Mäntyöljynkeittoprosessissa pääasiallisesti kaikki nesteet ja kaasut liikkuvat pumpulla paineistetussa tilassa. (Saxholm & Rantanen 2011.)

Mäntyöljyprosessi alkaa, kun suopa tulee kourua pitkin suovankeräyssäiliöön. Keräyssäiliössä paine säätelee suovan takaisinkierron määrän. Suopaa siis pumpataan pois säiliöstä suuremmalla paineella ja painesäätö ohjaa pumpattavan suovan takasin kierron määrän. Suopalinjan syöttöpainetta esipalstoitukseen ohjataan painesäätimellä. Säädin ohjaa venttiilejä sen mukaan kummasta tasaus-säiliöstä suopaa syötetään prosessiin. (MF Kemi 2002.)

Neutralointireaktorin painemittaus mittaa sen painetta, jotta veden, suovan ja hiilihapon reaktio olisi riittävän tehokas jatkoprosessille. Hiilihappolinja on kokonaan korkeapaineistettu prosessi, jossa on painemittauksia säiliössä, ennen höyrytintä ja sen jälkeen. Mittaukset pitävät alarajalukituksilla huolen, että linjassa on suurempi paine kuin neutralointireaktorissa. (Metso DNA 2019.)

Neutralointi- ja kaasunerotusreaktori on molemmat varustettu sekoittimella. Sekoittimen tiivisteveden painetta mitataan paineenkorotuspumpun jälkeen. Paineen tipahtaessa liian matalalle, ohjaus pysäyttää suovansyötön ja sekoittimet. Suopaöljyn paine nostetaan höyrytykseen ennen välireaktoria, paine pidetään tasaisena palstoituksen läpi keittimeen asti. (MF Kemi 2002.)

Keittimen kuivaussäiliössä on alipaine, joka auttaa veden erottumisessa mäntyöljystä. Mäntyöljykeittämön hajukaasujen tulevaa painetta mitataan ennen alkali-pesuria, piirissä paineen on oltava alipainetta, jotta pesurin imu vetäisi kaasut pesurin kiertoon. (Metso DNA 2019.)

6.1.6 Tiheys

Tiheys ilmoittaa massan suhteen tilavuuteen. Samalla materiaalilla on sama tiheys sen massasta riippumatta, koska sen tilavuus kasvaa aina massan mukana. Kahden nesteen sekoitus eri tiheyksillä johtaa tiheydeltään kevyemmän aineen nousevan raskaamman pinnalle. (Lanttu, P. 2017.) Mäntyöljykeitossa käytetään apuna mäntyöljyn kevyttä tiheyttä, lipeän suhteen dekantoimalla (Foran 2006).

Mäntyöljynkeittoprosessissa on mitattu suovan, emäveden ja mäntyöljyn tiheys. Suopaseoksen tiheyttä muutatetaan säätämällä neutraloinnissa käytettävän laimennusveden määrää. Emäveden tiheys korjataan rikkihapon ja veden annostuksena palstoitus vaiheessa. (Metso DNA 2019.) Jos emäveden tiheys on liian korkea, ligniini nousee pintaan ja sen saaminen keittimen kiertoon vaikeutuu (MF Kemi 2002).

6.2 Mittauksiin vaikuttavat tekijät

Olosuhteet luovat suurimman haasteen mittalaitteiden toiminnalle. Happamat pH-arvot ja jatkuva kulutus haurastuttavat mittalaitteiden kalvoja ja emäksinen aine saattaa kipsiäyttyä laitteen pinnalle. Mittalaitteiden käytettävyys on turvattu sekvenssipesulla ja väliaikaseisokeilla, jolloin linjasto tyhjennetään ja pestään. Mittalaitteet tulee kalibroida oikein, koska nesteen laatu ja pH vaihtelee prosessin mukaan. (MF Kemi 2002.) Puulajilla on suuri merkitys mäntyöljyn laatuun. Puun kaatopaikka sekä varastointitapa vaikuttavat sen happolukuun. Nykyään on pyritty vähentämään puun varastointia. Teknologian kehittyminen on mahdollistanut puun nopean etenemisen kaatamisesta prosessointiin. Puun varastointi aiheuttaa puun kuivumisen, joka vähentää sen uuteainepitoisuutta. (Ek ym. 2009, 243.) Valmiin mäntyöljyn laadun säilyttämiseksi varastointilämpötila on otettava huomioon. Liian korkea lämpötila vaikuttaa rasvahappojen ja rasva-alkoholien esteröitymisreaktioon, joka aiheuttaa happoluvun laskua. (Wansbrough 2001.)

Suovan mustalipeäpitoisuus tai muut suovan epäpuhtaudet vaikuttavat mäntyöljyn saantoon. Liian korkea lipeäpitoisuus aiheuttaa erottumisvaikeuksia, laitteiston likaantumista ja laadun heikkenemistä. Kuiva-aine- ja jäännösalkalipitoisuus, korkea lämpötila tai alhainen hartsihapon määrä vaikeuttavat suovan eroamista mustalipeästä. Suuri kuitupitoisuus vaikuttaa suovan hapotukseen ja korkea kalsiumpitoisuus aiheuttaa tukkeutumisia prosessissa. (Knowpulp 2018.)

Suovan sisältäessä paljon kuitua tai muita epäpuhtauksia se sitoutuu kiintoaineeseen ja poistuu mahdollisesta mäntyöljyn tuottoprosessista. Prosessitukkeumat ovat pääosin kipsistä kasaantuneita tukkeumia reaktoriseoslinjassa. Koivun raaka-aines aiheuttaa kipsin muodostumisen nostaa sen kalsiumpitoisuutta. Mäntyöljynkeiton ongelmat heikentävät saantoa. Heikentynyt saanto lisää rikkihapon kulutusta, mikä nostaa polttohäviötä. (Knowpulp 2018.)

7 TULOKSET

Opinnäytetyössä tutkin mäntyöljynkeittoprosessia ja mittauksia. Työn kokeellisessa osuudessa tarkastin mäntyöljyn prosessimittauksia ja niihin liittyviä ongelmakohtia. Sain vapaudet hakea ratkaisuja ongelmiin tarkistaen mittausten trendejä sekä verraten mittauksia muiden tehtaiden prosessi ratkaisuihin. Lisäksi sain apua aktiivisilta prosessinohitajilta tärkeisiin mittauksiin ja mittalaitteisiin liittyen.

7.1 Ongelmat ja ratkaisu vaihtoehdot

Mäntyöljyn tuotantoa yritettiin kehittää, kun huomattiin hapon vaihdossa tapahtuva mäntyöljyn saannon lasku. Klooridioksidilaitokselta tulevaa jätehappoa käytetään myös mäntyöljyn palstoitusprosessissa. Jätehapon varastointisäiliön kapasiteettia nostettiin, jotta havu-ajolla ylijäämä happo kerättäisiin talteen koivu jaksoa varten. Koivu-ajolla happoa kuluu enemmän palstoituksessa, kuin valkaisu-laitos ehtii tuottaa. Jätehapon kulutus on kuitenkin noussut, kun tuotanto on kasvanut, eikä jätehappo enää riitä yksinään palstoittamaan mäntyöljyä suovasta.

Jätehapon riittävyys palstoituksessa ei riitä ja joudutaan vaihtamaan happo syöttö puhtaalle rikkihapolle. Kokouksessa ehdotettiin prosessin uudelleen ohjaamista suhdessäätimen kautta, jossa rikkihappoa syötettäisiin jätehapon sekaan. Jätehapon virtaus mitattaisiin ja sen perusteella säädettäisiin rikkihapon määrää. Palstoitus toimisi jatkuvatoimisesti happosekoituksella, jota pystyttäisiin säätämään tuotannon mukaan.

Suopaöljysäiliön takaisin palaava lipeän suopapitoisuus oli ollut korkealla ja häntannut soodakattilan polttoa. Suovan keräyssäiliöltä lähtevän pumpun imupuolen vesikierto otettiin pois päältä, vedellä laimennetaan suopaa sen virtauksen parantamiseksi. Liika laimennus oli aiheuttanut tiheyden muutoksia. Virtaus oli toiminut hyvin, mutta suopa ei luultavasti erottunut lipeästä tarvittavan nopeasti ja virtasi takasin lipeäsäiliöiden kiertoon.

Jatkuvan prosessin toiminnassa ongelmat liikkuvat paikasta toiseen. Keskustelujen perusteella prosessinohitajien kanssa sain selville viimeaikaisimmat viat ja toiminnot vikojen korjaamiseksi. Yksi pitkäaikaisimmista vioista on prosessin

palstoitukseen mitattavan veden suhdessäädön virtausmittaus. Mittausta ohjataan tällä hetkellä venttiili kuristuksella sokeasti, eikä näytettävän mittauksen määrää näy. Vesimäärämittari toimii apuna emäveden poiston määrän säädössä. Säättöä ajaessa oletetaan veden virtauksen määrän antavan tasaista lukemaa. Jos veden säätöventtiiliin tulee vika, ei sitä voi heti huomata ilman määrämittausta, joka vaikuttaa HDS-säiliön tehokkuuteen.

Hiilidioksidin määrä oli noussut kaksikertaiseksi neutralointivaiheessa. Uudetaan käyttöön otetun mittauksen arvo oli alkanut heilua automaattiajossa. Hiilidioksidin paine oli säätynyt oikein automaatilla, mutta virtaus oli noussut liian korkeaksi, mikä teki suovasta paksua niin sanotusti ”kaurapuuroa”. Osa prosessinhoitajista epäili, että neutralointiin oli päässyt lipeää ja automaatti oli yrittänyt säätää suopaan lisää hiilidioksidia sen tilavuuden mukaan, osa taas epäili automaatio järjestelmä vikaa, kun prosessi oli käyttöön otettu suoraan automaattiosäädön ajolle. Säättö saatiin korjattua ajamalla manuaalisesti hiilidioksidin kuristusventtiiliä pienemmälle.

Kipsin muodostuminen emävesilinjaan on ollut yleinen ongelma. Emäveden mukana tulevat kipsifaasit muodostavat kerroksen linjastoon, minkä johdosta linja menee tukkoon. Linja joudutaan pysäyttämään tukoksen poistamiseksi, mikä aiheuttaa häviötä mäntyöljytuotannossa. Kipsipartikkelien suuri koko voi olla osasyynä miksi linjaan muodostuu kerrostumia. HDS-keittimen emäveden kierrätys nostaa kipsipitoisuutta ligniinikerrokseen, syitä voi olla kuitenkin monia muitakin kuten linjan pituus tai paineen riittämättömyys linjastossa.

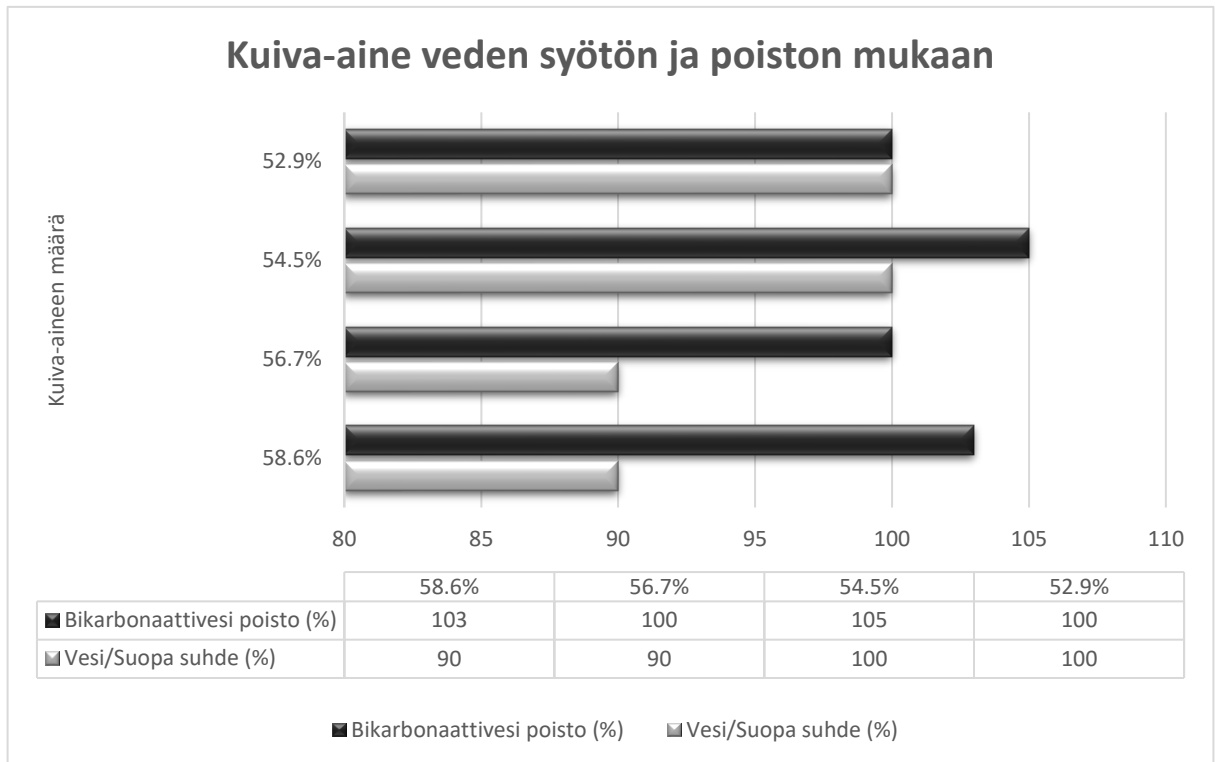
HDS-säiliössä keitto vaatii korkeaa lämpötilaa. Palstoituksesta tuleva suovan lämpötila lauhtuu reaktorissa jopa 12°C hajukaasujen mukana. Jatkuva imupaine reaktorissa laskee lämpötilaa, joka heikentää reaktorissa tapahtuvaa esikäyntiä. Varsinkin jätehapolla ajaessa lämpötilan lasku on suurempi, koska sitä syötetään kaksinkertainen määrä puhtaaseen rikkihappoon verrattuna. Prosessinhoitajan ratkaisuna oli mahdollistaa venttiilisäädöllä toimiva hajukaasujen imupaineen säätö. Reaktorin imupainetta voisi säätää happo-ajon mukaan lämpötila häviön optimoimiseksi.

7.2 Vertailu

Vuodenvaihteessa tehdyn tehtaiden sisäisen vertailun mukaan, tehtaan mäntyöljyn kuiva-ainepitoisuus oli matalin hiilidioksidineutraloinnin jälkeen. Kuiva-aineen osuus suovassa vaikuttaa suovan paksuuteen ja siinä olevan veden määrään, jotta sitä on helppo pumpata prosessissa eteenpäin. Käydyn kokouksen johtopäätöksenä vähensimme neutraloinnin sekaan pumpattavaa vesimäärää. Veden vähentäminen vaikuttaa rikkihapon kulutukseen positiivisesti palstoituksessa. Veden vähentämisen vaikutus kuitenkin näkyi heti prosessissa ja aiheutti suovanerotus ja pumppaus ongelmia. Päätimme mitata tehtaan suopaöljyn kuiva-aineen prosenttiyksikköä kohden mäntyöljyn bikarbonaattiveden erotuksen jälkeen neutralointivaiheesta ennen sen lämpökäsitlemistä.

Suovan kuiva-aineella on oma vaikutus prosessiin. Veden määrä vaikuttaa suovan tiheyseroon, kun vettä on suovan seassa, sen tiheysero pienenee ja aiheuttaa erotuksen heikkenemistä. Toisaalta jos suovassa ei olisi vettä, seos pysyisi kiinteänä, eikä liikkuisi prosessissa eteenpäin. Vedellä on myös ominaisuutenaan pintajännitys, joka estää suovan nousemisen veden pinnalle. Suovan liukoisuus seoksessa on parempi riittävän alhaisella kuiva-aineella.

Otimme prosessinhoitajan kanssa näytteitä riittävin väliajoin neutraloinnin jälkeisestä suopaöljystä ja veimme ne laboratorioon käsiteltäväksi. Laboratoriossa suovalle tehtiin halogeenimittaus, jolla saatiin mitattua suovassa olevan kuiva-ainepitoisuus. Halogeenimittauksiin käytettiin Mettler Toledo HE73 kuiva-ainemittalaitetta. Laite lämmittää lämpölampulla suopaöljyn 105^o-asteiseksi, joka haihduttaa veden pois. Laitteen tarkka grammapuntari laskee painon erotuksella kuiva-aineen määrän.



Kuvio 3 Kuiva-aineen määrä

Kuviosta 3 näkee kuiva-aineen olevan korkeampi, kun vesi suhdetta vähennetään neutralointi vaiheessa. Koska prosessia muutetaan tilanteen ajon mukaan, ei ollut mahdollista saada mittauksia samoilla suhdeluvuilla. Pidempiaikainen tarkastelu on kuitenkin mahdollinen, jolloin mittauksista voisi saada vertailevat saman säätoiset mittaukset. Korkeampi bikarbonaattiveden poisto nostaa myös kuiva-aineen määrää. Mittauksista ei kuitenkaan näe, sekoittuuko mäntyöljyä bikarbonaattiveden poistoon vähentäen mäntyöljyn tuotantoa.

7.3 Mittaukset

Automaatioinstrumenttien valinnassa mäntyöljyprosessissa on otettu huomioon mitattavat suureet, alueet, koko ja muut prosessin toimimisen kannalta tärkeät vaatimukset. Mäntyöljyprosessiin on suunniteltu ja luotu toimiva kokonaisuus mittauksia, joiden tehtävänä on ylläpitää mahdollisimman korkeaa tuotantoa mäntyöljynkeitossa. Useat mittalaitteet on yhdistetty lähettimiin, jotka tuovat ohjausviestin logiikalle, jonka avulla venttiilejä ja säätimiä pystytään ohjaamaan logiikan käyttöliittymästä.

Laitteen valinnat ovat tehty loogisesti suurimmaksi osaksi samaa valmistajaa käyttäen, jotta mitattavaa signaalia ei tarvitse muuttaa ja tarvittavia varaosia ei tarvitse etsiä monesta paikasta. Laite kohtaiset tiedot ovat kirjattu tietokantaan, niin että laitteen rikkoutuessa tai vikaantuessa on helppo tilata uusi vastaava osa tilalle.

Suovan massavirtausta neutralointiin mitataan Emerson-tytäryhtiöllä, Rosemountin valmistalla massamääräanturilla. Käytettävässä anturissa ja sen lähettimessä malli kertoo, sensorin pituuden, laitteen materiaalin ja muut tärkeät mitat. Mittalaitteessa on monipuolinen mittaustapa, jonka avulla se pystyy mittaamaan myös muita suureita massan virtauksen lisäksi, kuten massan tiheyttä. Massamäärävahvistin toimii laitteen lähettimenä. Lähetin on liitetty yhdyskappaleeseen mittalaitteen kanssa. Toimilaitte on viritetty mitattavan suureen mukaan riittäville rajoille. Laite lähettää HART- viestiä kenttäväylän avulla logiikan käyttöliittymälle. Massamääräanturi on viritetty prosessissa 0 – 14 kg/s rajoille ja sen tarkkuus on ± 0.15 %. Anturin valinnassa on huomioitu myös lämpötilan kesto 0 – 121°C.

Veden ohjaukset neutralointiin ja palstoitukseen on toteutettu Rosemountin Vortex-mittalaitteella. Mittalaitte on tärinälle immuuni ja eristetty anturi on vaihdettavissa ilman tiivistetyn prosessin rikkomista. Anturi on erittäin tarkka homogeenisiin seoksiin ja sen sisähalkaisija on linjaston mukaan 5mm. Mittalaitte on yhdistetty venttiiliin, jotta veden säätöä voidaan ohjata. Lähetin ohjaa segmenttipalloventtiiliä virtauksen halutussa arvossa. HART kenttäväylä 4 – 20mA, tuo tiedot logiikalle, josta käyttöliittymästä saadaan asetettua haluttu arvo lisättävän veden virtauksen määrälle. Lähetin on viritetty 0 – 14 l/s mittausalueelle. Lähettimen lämpötila kesto on -40 – 232°C.

Suovan pH neutraloinnin säätöä varten mitataan Mettler toledo pH-elektrodilla. Anturin lähettämällä pH-arvolla säädetään rikkihapon syöttöä neutralointiin. Anturissa PT1000 perustuu lämpötilan automaattiseen kompensointiin, joka toimii pH-signaalin rinnalla kalibroinnissa ja käytön aikana. Myös emäveden pH-mittauksessa on käytetty samaa mittausperiaatetta.

Emäveden tiheys keittimen jälkeen ja valmiin mäntyöljyn tiheys ilmoitetaan prosessissa Rosemountin lähettimen tuomalla tiedolla. Lähetin on suunniteltu nestemäistä prosessimittausta varten. Lähetin toimii anturin avulla, joka mittaa tilavuuden tai tiheyden juoksevasta aineesta. Kenttäväylän kautta tuotu tieto logiikalle auttaa laskemaan tiheyseroja, josta huomataan suovan erottuminen ja valmiiksi saadun mäntyöljyn laatu. Mäntyöljylle on viritetty tilavuus 600 -1100 kg/m³ rajoihin, mutta laadun ja erottumisen kannalta optimoitu tilavuus tulisi olla 920 – 940 kg/m³. Emävesi, tiheydeltään korkeampi, on viritetty mittausalueeseen 900 – 1300 kg/m³.

Rosemountin massamääräanturin avulla mitataan myös mäntyöljyn määrää mäntyöljysäiliöön. Anturi on säädön apuna kokonaistuotannon asetusarvon laskennassa. Virtaus säädetään mäntyöljyn virtausmäärän palstoitukseen, tiheyden, keittimen pinnankorkeuden ja kuivaussäiliön lämpötilaeron mukaan. Toimilaitteen mittaus perustuu putkessa kulkevan mäntyöljyn värähtelyyn. Anturi seuraa värähtelyä, taajuutta ja vaihesiirron muutoksia. Havaitut muutokset edustavat virtausnopeutta nesteen tietyllä tiheyden arvolla. Massamääräanturi on malliltaan sellainen, joka pystyy mittaamaan tarkasti mäntyöljyn tiheyttä 14 l/s asti, mittauksen lähetin on kuitenkin viritetty 0 – 4 l/s lähettämään tarkempaa tietoa logiikalle.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Puun alkuperällä ja sen varastointiajalla on suuri merkitys mäntyöljyn tuotannossa. Puun ollessa lehtipuuta tai jos varastointi aika on ollut liiallisen pitkä, ei uutta mäntyöljyä synny sulfaattikeitossa, jolloin mäntyöljyn tuotanto jää tavoitearvosta. Tuotanto on mäntyöljyllä runsaampaa kylmässä ilmastossa, jolloin puulla on pidempi biologinen hajoamisaika.

Tuotannon vaihtelevuus on kiinni puun laadussa ja erotusprosessissa. Puun laadun merkitys on itsestäänselvyys, jos puu ei sisällä mäntyöljyä, ei silloin sitä tule prosessin lipeä erotuksestakaan. Keitosta tullut mäntyöljy erotetaan lipeästä. Tilavuudesta riippuva erotus ei erota kaikkea mäntyöljyä säiliön pinnalle, jolloin se joutuu pumpattavaksi takaisin lipeäkiertoon. Neutralointivaiheen erotushäviötä voi tapahtua vain bikarbonaattiveden poiston yhteydessä. Vaihteleva tuotanto riippuu lyhyellä käsitteellä prosessin kokonaisesta tehokkuudesta ja erotuksen toimimisesta.

Prosessin tehokkuuden turvaamiseen käytetään mittalaitteita ja eri säätöjä sen ohjaamiseen ja valvontaan. Mittalaitteilla huomataan ongelmien syntyminen ennen kuin se ehtii tehdä suurempaa vahinkoa tai tuotantohäviötä. Suurimmat ongelmat liittyvät suovan käsittelyyn, kuten sen nousuaikaan prosessissa.

Kuiva-ainemittaukset neutralointivaiheen jälkeen ennen lämpökäsittelyä onnistuivat hyvin. Kuiva-aine heitteli prosessin säädön mukaan sallituilla rajoilla, eikä mitauksia tarvinnut alkamaan laajentamaan. Optimaalinen suovan kuiva-aine tulisi säätää prosessin kulkemisen mukaan, kuiva-aineen noustessa kuitenkin yli 60 %:n saattaa suopaöljy puuroutua linjastossa. Kuiva-aine ei saa olla liian alhaisenkaan, koska se vaikuttaa palstoituksessa lisättävän hapon määrään.

Kehitysmahdollisuuksia prosessista löytyy. Uusien mittalaitteiden avulla voisi prosessia ohjata tarkemmin ja säästää energiakustannuksissa. Uusiminen kuitenkin vaatisi tarkempaa investointi kustannusta, joka ei opinnäytetyön rajoissa onnistunut.

9 POHDINTA

Sain työkseni selvittää mäntyöljyn mittalaitteita ja tarkastella niiden toimintaa ja ongelmia. Tutustuin opinnäytetyön alussa täysin minulle uuteen prosessiin. Mäntyöljy ja polttolipeä olivat ennestään tuttuja käsitteitä. Kuitenkaan mäntyöljyn valmistus se sen erotus lipeästä ei ollut.

Työssä tutustuin koko prosessin toimintaan, enkä vain luokitellun mittalaitteita niiden ominaisuuksien mukaan, mikä helpotti kokonaiskäsitystä mäntyöljyn tuotannossa. Kävin läpi mistä mäntyöljy tulee, mitä siitä lopullisesti valmistetaan ja millaisia vaikutuksia sillä on prosessiin. Keskeisimpiä tavoitteita oli kuitenkin mittalaitteiden toiminnat ja tarkoitukset. Onnistuin mielestäni hyvin kiteyttämään, minkä takia prosessissa on mittalaitteita ja miten ne auttavat mäntyöljyn tuotannossa.

Haasteena opinnäytetyössäni oli ennestään tuntematon prosessikohde. Prosessi oli kuitenkin suuruudeltaan sopiva ja sen oppi tuntemaan asetetun aikarajan puitteissa. Projektin kirjoitus ja tehdyt mittaukset etenivät hyvin aikataulussa. Opinnäytetyötä voidaan käyttää, jos henkilö haluaa kokonaiskuvan siitä, miten mäntyöljyn valmistus tapahtuu ja mitä merkitystä mittalaitteilla on prosessiin.

LÄHTEET

Autrol Ab 2019. Nesteen virtausmittaus. Viitattu 14.3.2019. <https://www.autrol.fi/nesteen-virtausmittaus/>

Foran, C. D. 2006. Tall oil soap recovery. Savannah: Arizona Chemical Company. Viitattu 6.3.2019. <https://www.researchgate.net/>

Forchem Oyj 2004. Tall oil fatty acid. Viitattu 19.3.2019. [https://www.forchem.com/tall_oil_products/tall_oil_fatty_acid_\(tofa\)](https://www.forchem.com/tall_oil_products/tall_oil_fatty_acid_(tofa))

Frondelius, L. 2005. Lämpötilan mittaus. Viitattu 25.3.2019 <https://keuda.moodle.fi/>

Knowpulp 2018. Rinnakkaistuotteet. Viitattu 4.3.2018. <http://www.knowpulp.com/> (Vaatii sisäänkirjautumisen).

Lanttu, P. 2017. Mekaniikka. Tiheys. Luentomateriaali. Viitattu 29.3.2019. Saatavilla <https://noppa oulu.fi/noppa/>

Lipponen, K. 2013. Neste Oil hyödyntää mäntyöljypikeä liikennepolttoainetuotannossa. Viitattu 14.3.2019. <https://www.neste.com/fi/neste-oil-hy%C3%B6dyn t%C3%A4%C3%A4-m%C3%A4nty%C3%B6ljypike%C3%A4-liikennepolttoaine-tuotannossa>

Metso DNA 2019. Mäntyöljyprosessi. Viitattu 4.2019. Julkaisematon käyttöliittymä.

Metsä Fibre 2019a. Metsä Fibre lyhyesti. Viitattu 1.3.2019. <https://www.metsafibre.com/fi/yhtio/Pages/default.aspx#Mets-Fibre-lyhyesti>

Metsä Fibre 2019b. Sellut. Viitattu 1.3.2019. <https://www.metsafibre.com/fi/Sellu/Botnia-tuotteet/Pages/default.aspx>

Metsä Group 2019a. Taloustietoa. Viitattu 27.2.2019. <https://www.metsagroup.com/fi/Taloustietoa/Pages/default.aspx>

Metsä Group 2019b. Yhtiö. Viitattu 27.2.2019. <https://www.metsagroup.com/fi/yhtio/Pages/default.aspx>

MF Kemi 2002. Haihduttamo, mäntyöljyn käyttöohje. Viitattu 4.2019. Julkaisematon materiaali

Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. 2009. Pulp and paper chemistry and technology. Wood chemistry and wood biotechnology. Viitattu 7.3.2019. Saatavilla <https://luc.finna.fi/lapinamk> (Vaatii AMK-tunnukset)

Opetushallinto 2017. Veden pH-arvon määrittäminen. Viitattu 1.4.2019 http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_ph_vedesta.html

Pinechemicalgroup 2011. Tall oil products. Viitattu 18.3.2019. <http://www.pinechemicalgroup.fi/products/tall-oil-products/>

Pohjakallio, M. 2014. Mäntyöljy on biopohjaisten tuotteiden aarreaita. Viitattu 11.3.2019. <https://www.biotalous.fi/mantyoeljy-on-biopohjaisten-tuotteiden-aarreaita/>

Sarlin Oy Ab 2018. Pinnankorkeuden mittaus. Viitattu 22.3.2019. <https://www.sarlin.com/tuotteet/pinnankorkeuden-mittaus>

Saxholm, S. & Rantanen, M. 2011. Paineen mittaus. Viitattu 25.3.2019. <https://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2011-J1.pdf>

Sinrol 2017. Prosessimittaukset ja automaatio. Viitattu 21.3.2019. <https://www.sinrol.fi/tuotteet/prosessimittaukset-ja-automaatio>

Solunetti 2006. PH- Mittari. Viitattu 27.3.2019. <http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/ph-mittari/>

Taulukot.com 2008. Hapot, emäkset, pH. Viitattu 3.4.2019 <http://www.taulukot.com/kemia/hapot/>

Vuorinen, T. 2008. Puun rakenne ja kemia. Viitattu 18.3.2019. http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/19.210%20Uuteaineet_v3.pdf

Wansbrough, H. 2001. Tall oil production and processing. Viitattu 15.3.2019. <https://nzic.org.nz/>