



Kalsiumin massavirtaustase natriumboorihydridin tuotannossa

Tatu Könkö

OPINNÄYTETYÖ
Tammikuu 2021

Biotuote- ja prosessitekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Biotuote- ja prosessitekniikka

KÖNKÖ, TATU:

Kalsiumin massavirtaustase natriumboorihydridin tuotannossa

Opinnäytetyö 83 sivua, joista liitteitä 3 sivua
Tammikuu 2021

Opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää natriumboorihydridin tuotannon kalsiumtase Kemira Chemicalsin Äetsän toimipisteen hienokemikaalitehtaalla TIV-1. Kalsiumin tiedetään kertyvän tuotannossa käytettäviin prosessilaitteisiin ja mahdollisesti aiheuttavan prosessihäiriöitä. Kalsiumtaseen määrittämiseksi tuotannon osaprosessien massavirtaustase määritettiin massavirtausmittausten perusteella. Lisäksi tuotannon eri vaiheista otettiin näytteitä, joista määritettiin niiden kalsiumpitoisuus. Kalsiumtase pystyttiin laskemaan saatujen tulosten perusteella.

Työssä tehtyjen mittausten perusteella kalsiumin määrä tuotannossa vaihteli merkittävästi kuukauden mittaisen seurantajakson aikana. Suurimmillaan tuotannon erotusprosesseihin tulevan kalsiumin massavirtaus oli 400 ± 100 grammaa kalsiumia tunnissa ja pienimmillään 120 ± 30 grammaa tunnissa. Erotusprosesseihin tulevan kalsiumin massavirtauksen keskiarvo tarkastelujakson aikana oli noin 290 ± 70 grammaa tunnissa.

Määritysten perusteella tuotantoprosessin ulkopuolelta joko raaka-aineiden mukana tulevan tai prosessilaitteisiin kertyneen kalsiumin osuus erotusprosesseihin päätyvän kalsiumin määrästä on suurin yksittäinen kalsiumin määrään vaikuttava tekijä. Tuotantoprosessin ulkopuolisen kalsiumin määrä vaihteli tarkastelujakson aikana 300 ± 100 grammasta kalsiumia tunnissa -30 ± 30 grammaan kalsiumia tunnissa. Prosessin ulkopuolelta tulevan kalsiumin massavirtaus oli työn aikana keskimäärin 130 ± 70 grammaa tunnissa. Lisäksi erotusprosesseihin tuleva liuos sisälsi keskimäärin prosessivedestä lähtöisin olevaa kalsiumia 110 ± 20 grammaa tunnissa ja kiertoliuoksessa kiertävää kalsiumia 50 ± 10 grammaa tunnissa.

Työssä havaittiin, että tuotannossa käytettävän prosessiveden sisältämä kalsium muodostaa suuren osan erotusprosessien kalsiumkuormasta. Prosessivettä puhdistamalla tuotantolaitteistossa kiertävien liuoksien kalsiumpitoisuutta saataisiin todennäköisesti laskettua. Lisäksi työssä havaittiin, että osassa tuotannon erotusprosesseja keskipakolingoille syötettävän liuoksen koostumus vaihtelee merkittävästi. Syöttöliuoksen tasalaatuisempi koostumus todennäköisesti parantaisi erotusprosessin käytettävyyttä.

Asiasanat: massavirtaustase, kalsium, natriumboorihydridi, prosessi

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Bioproduct and Process Engineering

KÖNKÖ TATU:

Mass Flow Rate of Calcium in Sodium Borohydride Production Process

Bachelor's thesis 83 pages, appendices 3 pages
January 2021

The Kemira Chemicals Fine Chemical plant TIV-1 in Äetsä, Finland produces liquid sodium borohydride solution. Impurities from raw materials in the production process accumulate in the production equipment and may cause process disturbances. The most notable of these impurities is calcium.

The purpose of this study was to specify the total amount of calcium circulating in the production process. Calcium levels were determined in multiple points of production over a period of one month, focusing on the separation processes. To calculate the mass flow rate of the calcium the mass flow rates of fluids in the process were also determined using data collected from various mass flow meters.

It was found that the calcium content of process fluids and the mass flow rate of the calcium varied greatly during the period of this study. The highest mass flow rates of calcium were measured at the start of the study, when it was calculated that 400 ± 100 g/h of calcium entered the separation processes. Of this, 300 ± 100 g/h came from sources outside the process, i.e. from raw materials. The lowest calcium levels were measured at the end of the study, when 120 ± 30 g/h of calcium of which -30 ± 30 g/h from outside sources entered the separation processes. Mean values of calcium mass flow were 290 ± 70 g/h and 130 ± 70 g/h respectively.

It was also found that the process water used in the production has relatively high calcium content. Of the calcium entering the separation process on average 110 ± 20 g/h came from process water. On average 50 ± 10 g/h was determined to come from mineral oil circulating in the production process.

As the calcium levels in the process varied greatly, it was not possible to determine unambiguous mass flow balance for calcium in sodium borohydride production. Nevertheless, the results clearly show that the calcium separation process can remove substantial amounts of calcium from the circulating mineral oil. Calcium levels could be even lower, if an apparatus to remove calcium from process water was introduced. The composition of the fluid feed to the calcium separation process could also be improved. By controlling the composition of the fluid feed, better separation results could be achieved.

Key words: mass flow rate, calcium, sodium borohydride, process

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	5
2	NATRIUMBOORIHYDRIDI	7
	2.1 Ominaisuudet ja käyttö.....	7
	2.2 SBH:n valmistus Brown-Schlesinger prosessissa	8
3	KESKEISET LAITTEET	11
	3.1 Keskipakoerotin.....	11
	3.1.1 Toimintaperiaate.....	11
	3.1.2 Rakenne	12
	3.2 Virtausmittaus ja Coriolis-massavirtausmittarit.....	15
4	KOEASETTELMA	21
	4.1 Näytepisteiden valinta	21
	4.2 Massavirtauksien määrittäminen.....	24
	4.2.1 Tuotelinko.....	27
	4.2.2 Öljylingot.....	29
	4.2.3 Muut näytteenottopisteet	31
	4.3 Näytteiden käsittely ja analysointi	32
	4.4 Tulosten käsittely ja virhearvio	34
5	TULOKSET JA ANALYSOINTI	37
	5.1 Massavirtaustase	37
	5.1.1 Tuotelinko.....	37
	5.1.2 Öljylingot.....	47
	5.1.3 SBH-tuotanto.....	55
	5.2 Kalsiumpitoisuus	58
	5.3 Kalsiumtase	61
	5.3.1 Tuotelinko.....	63
	5.3.2 Öljylingot.....	64
	5.3.3 SBH-tuotanto.....	68
	5.4 Yhteenveto.....	72
6	POHDINTA JA JATKOTOIMENPITEET	76
	LÄHTEET.....	79
	LIITTEET	81
	Liite 1. Näytteenottopisteitä vastaavat liuoksen ja kalsiumin massavirtaukset virhearvioineen.....	81

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tarkoituksena on määrittää kalsiumin ainetase natriumboorihydridin tuotannossa Kemira Chemicals Oy:n Äetsän toimipisteen hienokemikaalitehtaalla TIV-1. Kalsiumtase määritetään analysoimalla kiertoliuoksen erotusprosessista otettavia näytteitä sekä määrittämällä erotusprosessin massavirtaustase virtausmittausten perusteella.

Tarkasteltavassa erotusprosessissa kiertoliuoksena toimiva parafiiniöljy erotetaan natriumboorihydridi-tuotteesta. Koska kiertoliuos palaa käytettäväksi prosessiin, voivat erotusprosessissa kiertoliuokseen jääneet epäpuhtaudet aiheuttaa natriumboorihydridin valmistuksessa prosessipoikkeamia tai epäpuhtauksien kertymistä prosessilaitteisiin. Merkittävin kiertoliuokseen kertyvistä epäpuhtauksista on kalsium.

Natriumboorihydridituotannon kalsiumtasetta ei ole tarkasteltu laajamittaisesti ainakaan viimeisen kymmenen vuoden aikana. Kemiran Äetsän tehtaiden arkistoista löytyy myös hyvin vähän tietoa kalsiumin määrästä prosessissa. Luotettavimmat löytyneet tiedot kalsiumin määrästä ovat 1990-luvun puolivälistä, jolloin aihetta on tutkittu laajasti kiertoliuoksen puhdistamiseen liittyvän investointiprojektin yhteydessä. Lisäksi tuotannosta on otettu yksittäisiä näytteitä, joista saatuja tuloksia voidaan käyttää vertailukohtana tässä työssä määritetyille kalsiumpitoisuuksille.

Prosessista otetuista näytteistä tehtyjen analyysien ja prosessiautomaatiolaitteiden mittausten perusteella pyritään arviomaan natriumboorihydridituotantoon tulevan, siellä kiertävän ja sieltä poistuvan kalsiumin määrää tietyllä tuotantopeudella sekä kalsiumin kertymistä tuotantoprosessiin. Lisäksi saatuja analyysituloksia verrataan olemassa oleviin tietoihin tuotannossa kiertävien liuosten kalsiumpitoisuudesta sekä arvioidaan erotusprosessien erotussuhteita.

Työn tulosten perusteella voidaan arvioida sitä, kuinka hyvin olemassa olevat erotuslaitteet kykenevät erottamaan kalsiumia prosessista. Lisäksi tulosten perusteella pyritään löytämään parannuskohteita, joissa kalsiumin erottamista pro-

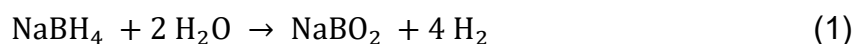
sessista voitaisiin parantaa. Työn tärkein anti on kuitenkin muodostaa vertailukohta, johon myöhemmin tehtävien analyysien tuloksia voidaan verrata. Vertailukohdan luominen helpottaa tulevaisuudessa tehtävien analyysien tulosten arviointia ja antaa hyvät lähtökohdat kalsiumtaseen muutosten ja prosessihäiriöiden yhteyden varmentamiseen.

2 NATRIUMBOORIHYDRIDI

2.1 Ominaisuudet ja käyttö

Natriumboorihydridi on puhtaana kiteistä, valkoista ainetta. Se tunnetaan myös nimillä natriumtetrahydroboraatti sekä SBH, sodium borohydride (englannin kielinen nimitys). Natriumboorihydridin molekyylikaava on NaBH_4 . (Banfi ym. 2004) Natriumboorihydridiä valmistettiin ensimmäisen kerran 1940-luvulla, jolloin Hermann Schlesinger ja Herbert Brown pyrkivät kehittämään herkästi haihtuvan boorihydridi-pohjaisen uraaniyhdisteen Chicagon yliopistossa. Kehitystyön yhteydessä he havaitsivat useita aiemmin tuntemattomia yhdisteitä, joista erityisesti natriumboorihydridi herätti mielenkiintoa. Natriumboorihydridin havaittiin olevan vahva pelkistin ja sen arvioitiin voivan toimia vedyn varastoimisessa. (Schlesinger, Brown 1952) Natriumboorihydridin kaupallinen valmistaminen aloitettiin 1950-luvulla ja sen valmistustapa perustuu edelleen Schlesingerin ja Brownin kehittämään synteesisireaktioon. (Wu, Kelly, Ortega 2004)

Natriumboorihydridi reagoi kiivaasti veden kanssa ja vapauttaa reagoidessaan herkästi syttyvää vetykaasua kaavan 1. mukaisesti (Banfi ym. 2004). Kiinteä natriumboorihydridi on myös hygroskooppinen aine, eli se imee itseensä kosteutta ilmasta (OVA-ohje: Natriumboorihydridi 2017). Natriumboorihydridi on kuitenkin vakaata vesiliuoksissa, joiden pH on 14. Ominaisuutta hyödynnetään kaupallisissa natriumboorihydridiliuoksissa, jotka sisältävät tyypillisesti 12 massaprosenttia natriumboorihydridiä 14 molaarisessa natriumhydroksidiliuoksessa. (Banfi ym. 2004)



Natriumboorihydridiä voidaan käyttää sellu- ja paperiteollisuudessa puumassan valkaisussa käytettävän natriumditioniitin valmistamiseen. Natriumditioniitin valmistusprosessi perustuu tällöin rikkidioksidin pelkistymiseen natriumboorihydridiliuoksessa. (Wiberg, Holleman, Wiberg 2001) Lisäksi natriumboorihydridiä voi-

daan käyttää kiinteänä tai liuosmuodossa pelkistimenä tekstiili-, lääke- ja hienokemianteollisuudessa, jolloin sen tyypillisimpiä käyttökohteita ovat aldehydien ja ketonien pelkistäminen. (OVA-ohje: Natriumboorihydridi 2017)

Natriumboorihydridin on myös havaittu parantavan sulfaattisellun keiton saantoa. Useiden tutkimusten perusteella natriumboorihydridi pystyy estämään selluloosan ja hemiselluloosan sulfaattikeiton aikaista kuoriutumista pelkistämällä selluloosien päissä olevat karbonyyliryhmät hydroksyyliiryhmiksi. Hydroksyyliiryhmät stabiloivat polysakkarideja ja vähentävät niiden hajoamista sellun keiton aikaisissa emäksisissä olosuhteissa. (Istek, Gonteki 2008)

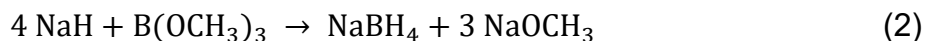
Koska natriumboorihydridi vapauttaa runsaasti vetyä reagoidessaan veden kanssa, sitä voidaan käyttää vedyn varastointiin ja tuottamiseen hydrolyysi-reaktiossa polttokennoissa. Reaktiossa vapautuvan vedyn määrä on yli 2 litraa vetyä yhdestä grammasta natriumboorihydridiä, kun reaktio tapahtuu STP-olosuhteissa ($T = 0\text{ °C}$, $p = 1\text{ atm}$). Natriumboorihydridin käyttöä vedyn lähteenä rajoittaa kuitenkin natriumboorihydridin korkea hinta, josta johtuen siitä tuotettu vety on toistaiseksi liian kallista vedyn hyödyntämiseksi kaupallisissa sovelluksissa esimerkiksi liikennepolttoaineena. (Muir 2013)

Korkeiden käyttökustannusten ongelmaa on pyritty ratkaisemaan kehittämällä menetelmiä reaktiossa muodostuvan natriummetaboraatin regeneroimiseksi takaisin natriumboorihydridiksi esimerkiksi metallo-orgaanisia hydrideitä hyödyntämällä. Kehitystyö ei kuitenkaan vielä toistaiseksi ole onnistunut tuottamaan kustannustehokasta tapaa natriummetaboraatin regeneroimiseen. (Muir 2013)

2.2 SBH:n valmistus Brown-Schlesinger prosessissa

Herbert Brownin ja Hermann Schlesingerin kehittämä Brown-Schlesinger prosessi on kehitetty kaupalliseksi natriumboorihydridin valmistusprosessiksi 1950-luvulla ja se on yhä käytössä natriumboorihydridin valmistamisessa (Wu, Kelly, Ortega 2004). Suomessa natriumboorihydridiä valmistavan Kemira Chemicals Oy:n valmistusprosessi perustuu Brown-Schlesinger prosessiin.

Brown-Schlesinger prosessissa natriumhydridi (NaH) reagoi synteessireaktiossa trimetyyliboraatin (TMB, $B(OCH_3)_3$) kanssa muodostaen natriumboorihydridiä sekä natriummetoksidia ($NaOCH_3$) (Wu, Kelly, Ortega 2004). Reaktioyhtälö on esitetty kaavassa 2.

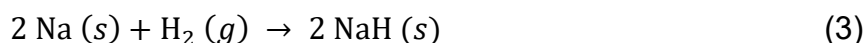


Brown-Schlesinger prosessi voidaan esittää seitsemänä eri prosessin vaiheena, kun mukaan lasketaan myös raaka-aineiden valmistusprosessit (Muir 2013). Kemira Chemicalsin hienokemikaalitehtaalla TIV-1 natriumboorihydridin tuotanto tapahtuu pääosin valmiita raaka-aineita hyödyntämällä, joten tuotantoprosessi alkaa tehtaalla Brown-Schlesinger prosessin neljännessä vaiheesta. Brown-Schlesinger prosessin vaiheet ovat (Wu, Kelly, Ortega 2004):

1. Metaanin höyryreformointi vedyksi
2. Natriumkloridin ($NaCl$) elektrolyysi metalliseksi natriumiksi
3. Booraksin jalostaminen boorihapoksi rikkihapon avulla
4. Boorihapon muuntaminen trimetyyliboraatiksi metanolissa
5. Metallisen natriumin ja vedyn reaktio natriumhydridiksi
6. Natriumhydridin ja trimetyyliboraatin synteessireaktio natriumboorihydridiksi
7. Synteessireaktiossa sivutuotteena syntyvän natriummetoksidin palauttaminen metanoliksi

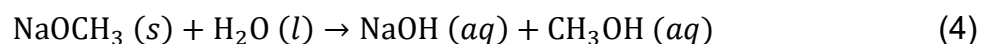
Prosessin 4. vaiheessa boorihappo liuotetaan metanoliin. Liuosta tislaamalla muodostuu trimetyyliboraatista ja metanolista koostuva atseotrooppinen tisle. Jatkokäsittelyllä tislestä saadaan atseotroopista erotettua lähes puhdasta trimetyyliboraattia, jota voidaan käyttää natriumboorihydridin valmistamiseen. (Wu, Kelly, Ortega 2004)

Brown-Schlesinger prosessin 5. vaiheessa metallinen natrium dispergoidaan reaktioastiassa mineraaliöljyyn. Dispersioon syötetään vetykaasua, jolloin natrium reagoi vedyn kanssa muodostaen natriumhydridiä. (Wu, Kelly, Ortega 2004) Reaktioyhtälö on kuvattu kaavassa 3.



Prosessin 6. vaiheessa kiinteää natriumhydridiä sisältävään mineraaliöljy-dispersioon lisätään hitaasti korkeassa lämpötilassa ja dispersiota voimakkaasti sekoitetaan trimetyylliboraattia. Natriumhydridi ja trimetyylliboraatti reagoivat tällöin kaavan 2 mukaisesti. Reaktion aikana reaktioastiassa tulee vallita yli 230 °C lämpötila. Yli 250 °C lämpötilassa natriumhydridin ja trimetyylliboraatin synteesireaktio tapahtuu nopeammin, mutta lämpötila ei saa ylittää 280 °C:tta, sillä reaktiossa sivutuotteena muodostuva natriummetoksidi alkaa hajoamaan 290 °C:ssa. (Schlesinger, Brown, Finholt 1952)

Brown-Schlesinger prosessin kuudennen vaiheen jälkeen reaktioastiassa on mineraaliöljyyn dispergoituneena kiinteää natriumboorihydridiä sekä natriummetoksidia. Prosessin 7. vaiheessa reaktiotuotteet erotetaan mineraaliöljystä liuottamalla ne veteen vesireaktiossa. Vesireaktiossa natriummetoksidi reagoi veden kanssa kaavan 4 mukaisesti muodostaen natriumhydroksidia ja metanolia.



Vedessä normaalisti voimakkaasti reagoiva natriumboorihydridi on liuenneena vakaa vesireaktiossa muodostuvassa väkevässä natriumhydroksidiliuoksessa (Banfi ym. 2004). Reaktiossa muodostunut metanoli voidaan erottaa liuoksesta tislaamalla ja käyttää uudelleen trimetyylliboraatin valmistusprosessissa. (Wu, Kelly, Ortega 2004)

3 KESKEISET LAITTEET

3.1 Keskipakoerotin

Keskipakoerottimet ovat laitteita, jotka on suunniteltu erottamaan suspensioita faaseikseen. Erotettavat suspensiot voivat koostua kahdesta tai useammasta nesteestä joilla on eri tiheydet. Lisäksi suspensioista voidaan tarvittaessa erottaa myös hienojakoista kiintoainetta. (GEA 2021)

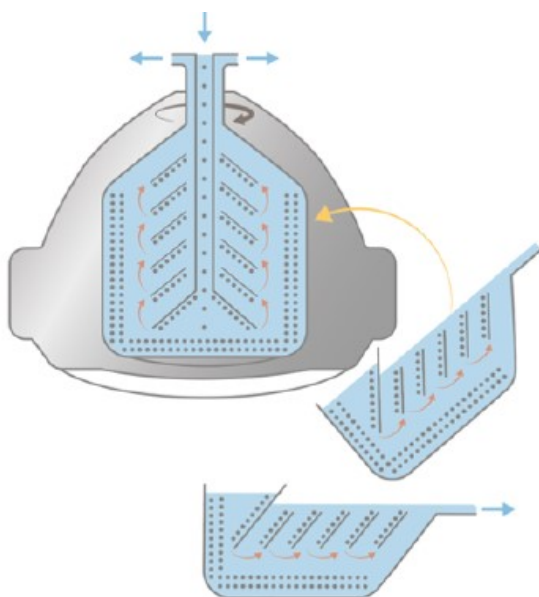
Keskipakoerottimia käytetään laajasti eri teollisuuden aloilla. Käyttökohteita löytyy esimerkiksi kemianteollisuudesta sekä lääke- ja elintarviketeollisuudesta. (GEA 2021) Kemira Chemicalsin Äetsän tehtailla keskipakoerottimia kutsutaan lingoiksi.

3.1.1 Toimintaperiaate

Ensimmäiset kaupalliset keskipakoerottimet kehitti ruotsalainen Gustaf de Laval vuonna 1879. Erottimia käytettiin maidontuotannossa kerman ja vähärasvaisen maidon erottamiseksi toisistaan. Keskipakoerottimet olivat käsikäyttöisiä, mutta ne nopeuttivat vanhaa, selkeytysastioihin perustuvaa painovoimaista erotusprosessia merkittävästi. Käytännössä keskipakoerotin on selkeytysastia, jossa maan vetovoima korvataan erottimen pyörivän liikkeen aiheuttamalla keskipakovoimalla ja raskas faasi sekä kiintoaine erottuvat altaan pohjan sijasta erottimen reunoille. 1890-luvulla keskipakoerottimissa otettiin käyttöön levypakat, joiden avulla keskipakoerottimien kapasiteetti nousi huomattavasti. (Alfa Laval 2021)

Keskipakoerottimet hyödyntävät pyörivän astian eli kuulan sisälle syntyviä keskipakovoimia, jotka pakottavat laitteeseen syötettävän suspension raskaan faasin ja kiintoaineen kuulan ulkokehälle. Levypakan lisääminen kuulan sisälle kasvattaa kuulan sisällä olevaa pinta-alaa ja tehostaa keskipakoerottimen erotuskykyä. Periaate on sama kuin laskeutumisaltaissa, joissa laskeutumisalaa saadaan

kasvatettua ja laskeutusmatkaa lyhennettyä lisäämällä altaaseen viistoja seinämiä. (Alfa Laval 2021) (Hewitech 2021) Keskipakoerottimen ja levypakakan toimintaperiaatetta on kuvattu kuviossa 1.



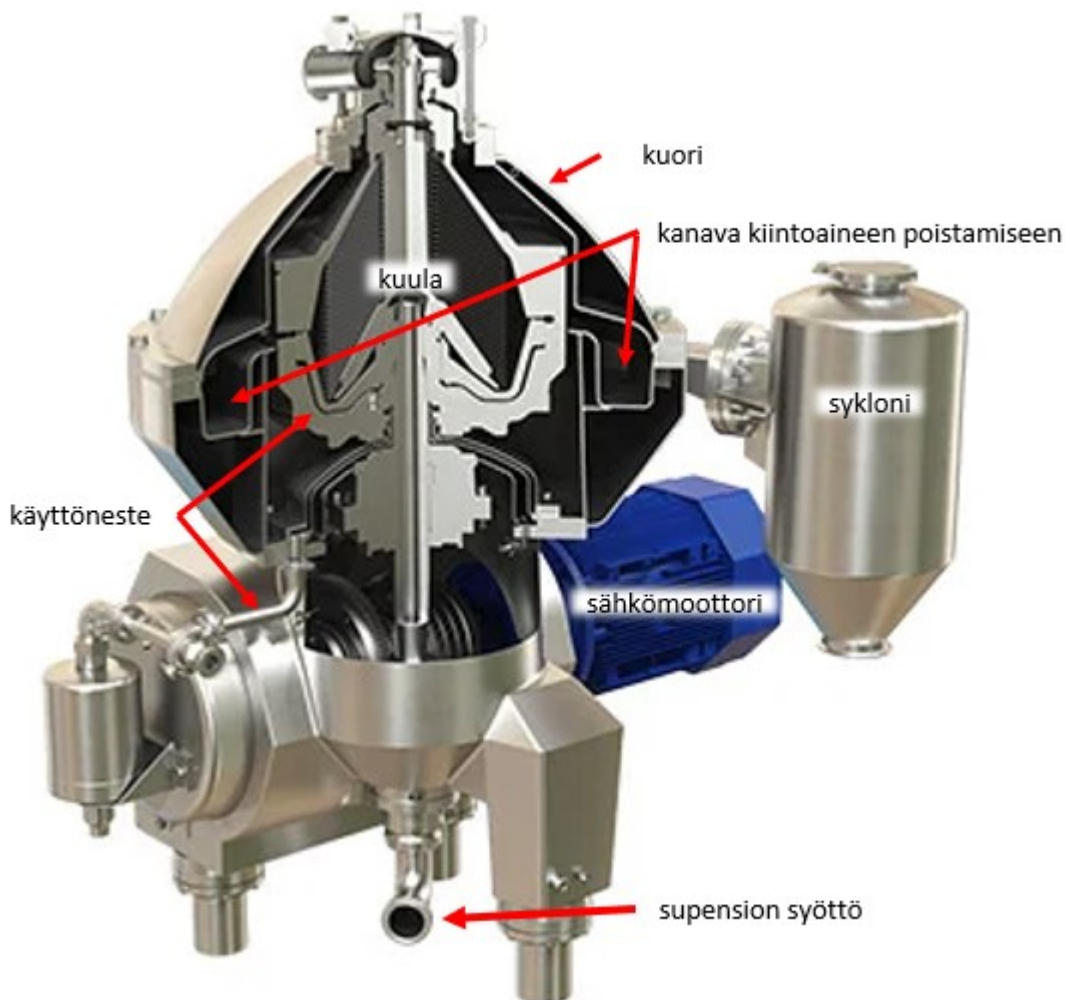
KUVIO 1. Levypakallisen keskipakoerottimen toimintaperiaate verrattuna selkeystysastiaan. (Alfa Laval 2021)

3.1.2 Rakenne

Keskipakoerottimen sydän on kuula, joka pyörii suurella nopeudella pystyakselinsa ympäri. Kuulan pyörivä liike luo kuulan sisälle virtaavaan suspensioon kohdistuvan keskipakovoiman, joka pakottaa suspension erottumaan erillisiksi faaseiksi ja kiintoaineeksi aineiden tiheyksien perusteella. Pyörivää kuulaa ympäröi keskipakoerottimen kuori. Mikäli keskipakoerotin erottaa suspensiosta kiintoainetta ja erottimen kuula on varustettu automaattisella tai jatkuvalla kiintoaineen tyhjennyksellä, kuoren sisärakenteet muodostavat kanavan, jota pitkin kiintoainetta voidaan poistaa kuulalta keskipakoerottimen syklonille. Syklonilta kiintoainetta voidaan kerätä talteen ja ohjata haluttuun jatkokäsittelyyn. (Alfa Laval 2021)

Keskipakoerottimen kuula ja kuori on kiinnitetty erottimen runkoon. Runkoon on integroitu myös erottimen voimansiirto, joka siirtää sähkömoottorin tuottaman liike-energian erottimen kuulaan. Moottorin voimansiirto voidaan toteuttaa ham-

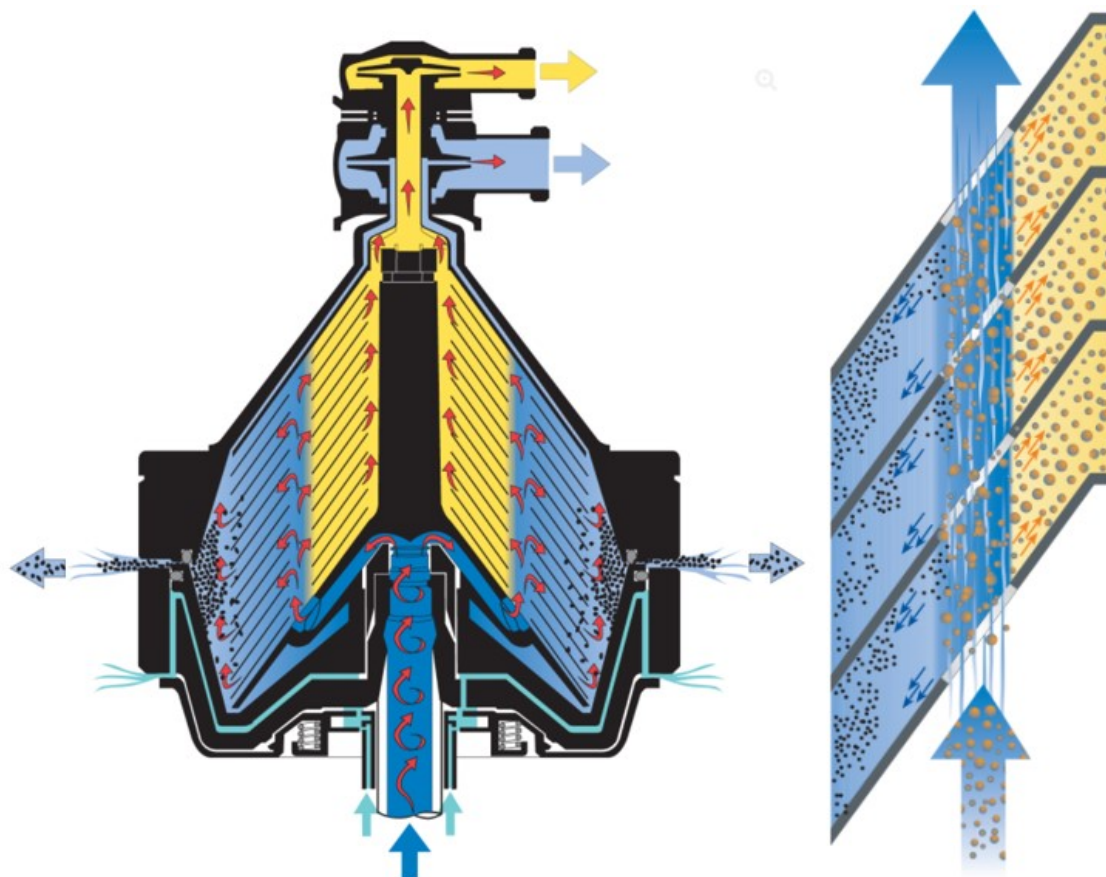
maspyörien tai hihnan avulla, mutta myös suoraan kuulaan kiinnittyneet suora-
vetomoottorit ovat mahdollisia. (Alfa Laval 2021) Kuviossa 2. on esitelty keskipa-
koerottimen rakennetta.



KUVIO 2. Keskipakoerottimen halkileikkaus. (Alfa Laval 2021, muokattu)

Keskipakoerottimeen syötettävä suspensio syötetään erottimeen kuulan onton akselin sisällä joko akselin ylä- tai alapäästä. Pyörivän kuulan sisällä suspensio ohjataan levypakassa oleviin nousukanaviin, jotka sijaitsevat noin kuulan ulko-
reunan ja keskiakselin puolivälissä. Nousukanavissa pyörimisliikkeen aiheuttama keskipakovoima erottelee suspension tiheyden perusteella. Raskas faasi ja kiintoaine siirtyvät nousukanavista levypakan levyjä pitkin kohti kuulan ulkokehää, kun taas suspension kevyt faasi nousee levyjen välissä kohti kuulan keskiakselia. Erottuneet nestefaasit poistuvat pyörivästä kuulasta omia kanaviaan pitkin. (Dairy

Processing Handbook 2021) Suspension virtausta keskipakoerottimen sisällä on esitetty kuviossa 3.



KUVIO 3. Suspension virtaus keskipakoerottimen sisällä. Kuviossa erottimelle syötettävää suspensiota on kuvattu tummansinisellä, raskasta faasia vaaleansinisellä, kevyttä faasia keltaisella ja kiintoainepartikkeleita mustina pisteinä. (Dairy Processing Handbook 2021)

Jos keskipakoerottimessa erottuvaa kiintoainesta ei poisteta erottimesta määräajoin, erottimen kuula ja levypakan välit täyttyvät kiintoaineesta. Ylimääräisen kiintoaineen kertyminen heikentää erottimen erotuskykyä ja saattaa aiheuttaa pyörivässä kuulassa esimerkiksi värinöitä. Keskipakoerottimeen kertyvä kiintoaines voidaan poistaa erottimesta käsin avaamalla ja puhdistamalla kuula tai kuula voi olla itsepuhdistuva. Itsepuhdistuvia kuulia on kahdenlaisia: jatkuvasti kiintoainesta poistavat kuulat, joissa kiintoaines poistuu kuulan ulkoreunoilla olevista rei'istä tai raoista, sekä määräajoin puhdistuva kuulat, joissa kiintoaines poistuu kuulan auetessa. (Dairy Processing Handbook 2021)

Määräajoin puhdistuvissa kuulissa kuulan ylä- ja alaosa koostuvat erillisistä kapaleista. Kuulan alaosassa on välipohja, jota puristetaan kuulan pyöriessä kuulan yläosaa vasten tyypillisesti veden paineella. Laitekohtaisen määräajan täytyessä veden paine poistetaan, jolloin kuulan ylä- ja alaosan väliin aukenee rako, josta kuulan ulkokehälle kertynyt kiintoaines poistuu. (Dairy Processing Handbook 2021) Vesikanava ja kuulan alaosan välipohja ovat nähtävissä kuviossa 4, jossa vesikanava on piirretty turkoosilla.

3.2 Virtausmittaus ja Coriolis-massavirtausmittarit

Ensimmäiset virtausmittarit on kehitetty jo yli 4000 vuotta sitten, jolloin roomalaiset mittasivat talouksien veden kulutusta tarkkaillakseen akveduktien käyttöä. Myös varhaiset kiinalaiset mittasivat haihdutusastioihin päästettävän suolaveden määrää kontrolloidakseen suolan tuotantoa. Virtausmittauksia on todennäköisesti suoritettukin niin kauan, kuin ihmiset ovat käsitelleet virtaavia nesteitä ja kaasuja. (Upp, LaNasa 2002)

Virtausmittaukset kehittyivät tarkemmiksi, kun ymmärrys fluidien dynamiikasta parani. 1600-luvulla italialaiset matemaatikot Benedetto Castelli ja Evangelista Torricelli kehittivät ensimmäiset paine-eroon perustuvat virtausmittarit havaittuaan, että fluidin virtausmäärä on suoraan verrannollinen fluidin virtausnopeuden ja virtausalan tuloon. Lisäksi Castelli ja Torricelli havaitsivat, että aukon läpi virtaavan fluidin määrä vaihtelee aukkoon kohdistuvan hydrostaattisen paineen neliöjuuressa, eli aukon yläpuolisen vesipatsaan aiheuttaman paineen mukaan. (Upp, LaNasa 2002)

1700-luvulla hollantilais-sveitsiläinen Daniel Bernoulli kehitti fluidien virtauksia kuvaavan Bernoullin lain, johon kaikkien myöhemmin kehitettyjen paine-eroon perustuvien virtausmittausten voidaan katsoa perustuvan (Upp, LaNasa 2002). Bernoullin laki on kuvattu kaavassa 5, jossa p on virtaavan fluidin paine, ρ fluidin tiheys, g painovoiman aiheuttama putoamiskiihtyvyys, h putken korkeus referensitasosta ja v virtaavan fluidin nopeus virtauskanavassa. Bernoullin lain mukaan laissa kuvattujen tekijöiden summa on suljetussa virtauskanavassa aina vakio riippumatta virtauskanavan muodonmuutoksista.

$$p + \rho gh + \frac{1}{2} \rho v^2 = \text{vakio} \quad (5)$$

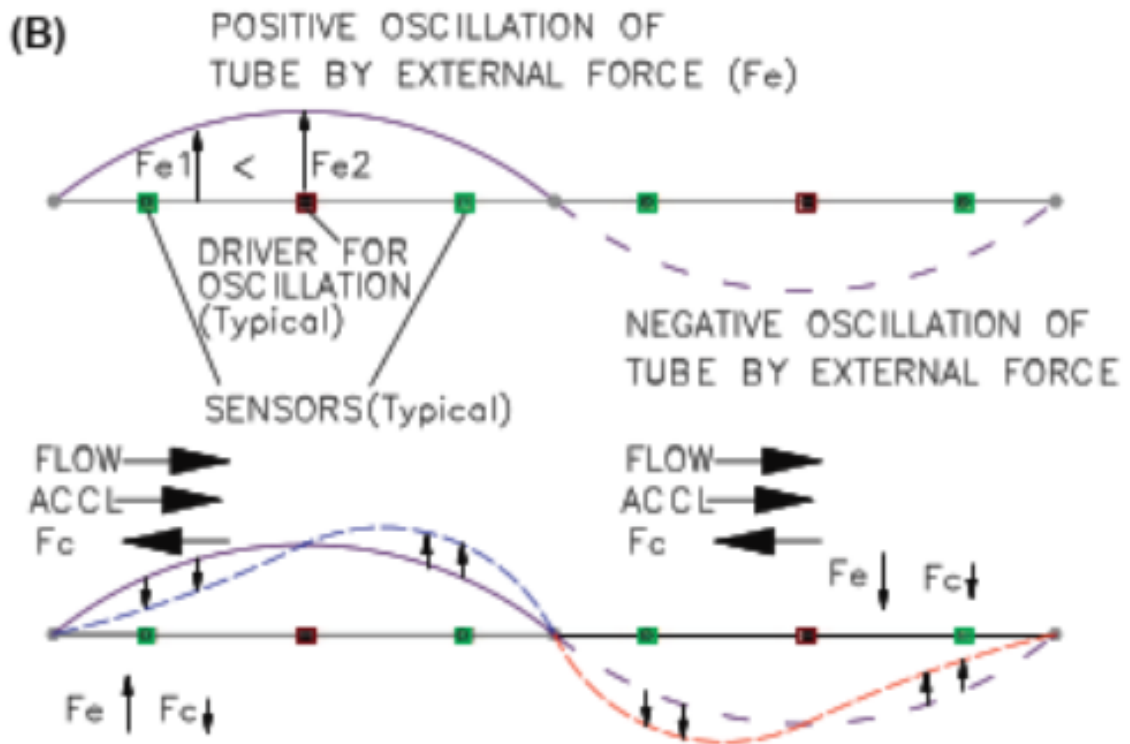
Paine-eroa suljetussa virtausputkessa mittaavat virtausmittarit perustuvat virtauksen rajoittamiseen esimerkiksi reikälevyllä, venturi- tai pitot-putkella tai virtausalaa supistavalla kartiolla. Kun virtaushaitan molemmilla puolilla vallitseva paine ja paineiden erotus tunnetaan, voidaan virtaukselle määritellä virtausnopeus ja virtausnopeuden avulla virtausmäärä, kun putken virtausala tunnetaan. Paine-eroon perustuvat virtausmittarit ovat suosittuja prosessiteollisuudessa, sillä ne soveltuvat hyvin erilaisten fluidien virtausten määrittämiseen, niissä ei ole huoltoa tarvitsevia liikkuvia osia ja niiden avulla virtausta voidaan mitata lähes kaikissa prosessiolosuhteissa. Laitteiden heikkouksia ovat paine-eron luomiseksi vaadittavien virtaushaittojen vaikutus putkiston kokonaisvirtausvastukseen sekä esimerkiksi likaantumisen aiheuttamat muutokset virtaushaitassa, jotka voivat vaikuttaa mittauksen tarkkuuteen. (Basu 2018)

Virtauksia voidaan mitata paine-eron lisäksi myös muilla tavoin, esimerkiksi virtausnopeutta tai virtauksen liike-energiaa mittaavilla virtausmittareilla kuten juoksupyörillä ja virtaukseen mitattavia pulsseja aiheuttavilla Coanda-ilmiöön tai liike-määrän vaihtoon perustuvilla mittalaitteilla. Myös virtaavan fluidin sähköisiä ominaisuuksia ja vastetta ultraääniaaltoihin voidaan hyödyntää virtauskanavan sisäisen virtauksen määrittämiseen (Upp, LaNasa 2002). Viimeisten vuosikymmenten aikana kuitenkin Coriolis-ilmiöön perustuvat massavirtausmittarit ovat olleet virtausmittauksen markkinoilla nopeinten markkinaosuuttaan kasvattava virtausmittareiden tyyppi. (Wang, Baker 2014)

Coriolis-massavirtausmittarit ovat mittalaitteita, jotka mittaavat maan pyörimisliikkeen fluidiin aiheuttamien Coriolis-voimien vaikutusta värähtelevässä virtauskanavassa. Kun fluidi kulkee värähtelemään pakotetussa virtauskanavassa, Coriolis-voimat vaikuttavat virtauskanavan värähtelyyn. Coriolis-voiman aiheuttama vaihe-ero virtauskanavan värähtelyssä voidaan mitata ja sitä voidaan hyödyntää virtaavan fluidin massan määrittämiseen, sillä värähtelyn vaihe-eron suuruus on suoraan verrannollinen fluidin massavirtaukseen. (Upp, LaNasa 2002)

Coriolis-massavirtausmittareissa fluidilla täytetty putki saatetaan ulkoisen voiman avulla värähtelemään laitteen ominaistajuudella. Värähtelyn taajuutta, amplitudia ja vaihetta voidaan mitata putken pinnasta antureilla ja saatuja arvoja voidaan käyttää vertailukohtana massavirtauksen määrittämisessä. Kun fluidi pakotetaan virtaamaan värähtelevän massavirtausmittarin lävitse, värähtely välittyy fluidiin. Värähdyksen alussa laminaarisesti virtaavalla fluidilla ei ole liike-energiaa värähdysten ja värähtelyn aiheuttaman ulkoisen voiman suuntaan. Koska fluidin saattaminen värähtelemään sitoo värähtelyä tuottavan ulkoisen voiman aiheuttamaa liike-energiaa, putkesta mitattavan värähdyksen amplitudi on vertailuarvoa pienempi. Kun värähtelyn aiheuttama ulkoinen voima pienenee eli värähdys pyrkii muuttamaan suuntaansa, virtaavalla fluidilla on liike-energiaa alkuperäisen värähdyksen suuntaan, eli värähdyksen lopussa putkesta mitattavan värähdyksen amplitudi on vertailuarvoa suurempi. (Basu 2018)

Ilmiötä on kuvattu kuviossa 4, jossa putkeen ulkoisen voiman F_e aiheuttamaa värähdystä kuvataan violetilla viivalla värähdyksen positiiviseen suuntaan ja harvalla violetilla katkoviivalla värähdyksen vastakkaiseen suuntaan. Kuviossa esitetyistä tilanteista ylemmässä on kuvattu ulkoisen voiman aiheuttama värähtely tilanteessa, jossa putken sisällä ei ole virtausta ja alemmassa tilanne, jossa putkessa oleva fluidi virtaa nuolen "flow" suuntaan. Kuviossa esitetty värähtelyn muutos on mitattavissa värähtelyantureilla ja se on suoraan verrannollinen putken sisällä virtaavan fluidin massavirtaukseen. Värähtelyanturit on tyypillisesti sijoitettu selitteen "sensors" mukaisesti.

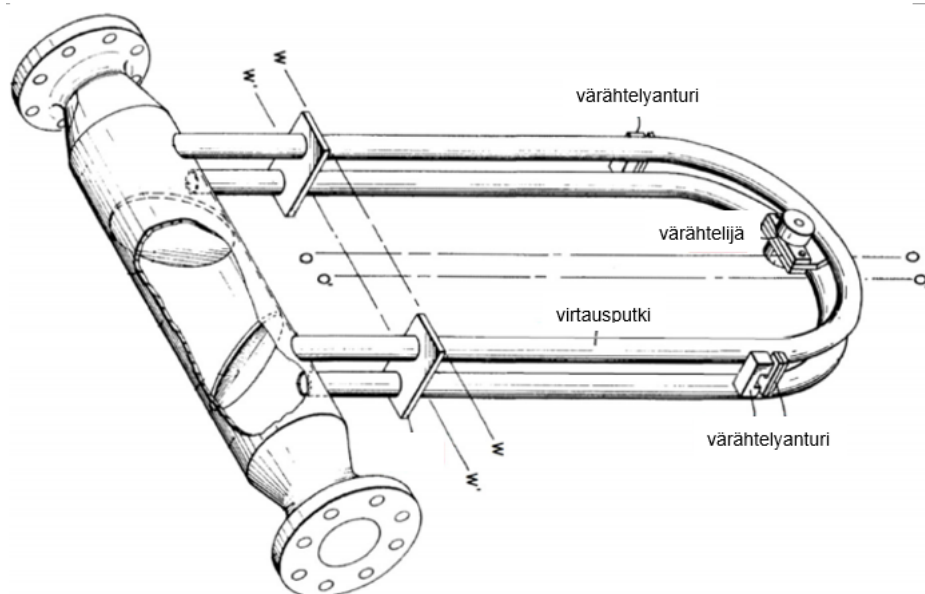


KUVIO 4. Ulkoisen voiman (F_{ex}) avulla värähtelemään saatetun putken värähtely tilanteessa, jossa putken sisäinen fluidi ei virtaa (ylempi tilanne) ja tilanteessa, jossa fluidilla on virtausta nuolen FLOW suuntaan. F_c kuvaa Coriolis-ilmiön aiheittamia voimia. (Basu 2018)

Koska Coriolis-massavirtausmittareiden anturiputket saatetaan aina värähtelemään niiden ominaistaajuudella, voidaan niitä käyttää myös mittarin läpi virtaavan fluidin tiheyden määrittämiseen. Kappaleen, Coriolis-massavirtausmittareiden tapauksessa anturiputken, ominaistaajuus on riippuvainen kappaleen massasta, joten jos anturiputken sisällä olevan fluidin massa muuttuu, muuttuu myös anturiputken ominaistaajuus, jota voidaan siten käyttää fluidin tiheyden määrittämiseen. Anturiputken tilavuus pysyy normaaleissa prosessiolosuhteissa muuttumattomana. (Basu 2018)

Coriolis-ilmiön vaikutusta mitattavan putken värähtelyyn voidaan tehostaa anturiputken geometrisella muodolla. Coriolis-ilmiö voimistuu, kun fluidi pakotetaan virtaamaan kaarevassa virtauskanavassa, joten tyypilliset Coriolis-massavirtausmittarit koostuvat yhdestä tai kahdesta kaarevasta anturiputkesta. Lisäksi massavirtausmittareissa on mittarin runko, johon anturiputket kiinnittyvät ja jolla mit-

tari kiinnitetään prosessin putkistoon esimerkiksi laipoin, värähtelijä, joka saa anturiputken tai -putket värähtelemään ominaistaajuudellaan sekä värähtelyanturit, jotka mittaavat värähtelyn muutoksia fluidin virratessa anturiputkessa (Wang, Baker 2014). Tyypillisen, kahdella kaarevalla anturiputkella varustetun Coriolis-massavirtausmittarin rakennetta on esitetty kuviossa 5.



KUVIO 5. Tyypillisen Coriolis-massavirtausmittarin rakenne. (Flow Measurement and Instrumentation 40, 103, muokattu)

Coriolis-massavirtausmittareiden etuna verrattuna muihin virtausmittareihin ovat niiden suhteessa pienet virtaushäviöt sekä prosessiolosuhteiden kuten virtaavan fluidin lämpötilan, paineen, viskositeetin, koostumuksen tai tiheyden vähäinen vaikutus mittarin osoittamaan massavirtaukseen. Lisäksi Coriolis-massavirtausmittarilla voidaan suoraan määrittää virtaavan fluidin tiheys ilman erillisiä mittalaitteita. Sovelluksissa, joissa massavirtauksen sijasta ollaan kiinnostuneita fluidin tilavuusvirtauksesta, tilavuusvirtauksen arvo voidaan määrittää hyvällä tarkkuudella Coriolis-massavirtausmittarin mittaaman tiheyden ja massavirtauksen perusteella. (Basu 2018)

Coriolis-massavirtausmittarit ovat hyvin tarkkoja mittalaitteita, mittareiden valmistajien ilmoittamien suhteellisen virheen arvojen ollessa tyypillisesti $\pm 0,1$ prosenttia virtaavan fluidin massavirtaukselle ja $\pm 0,5 \text{ kg/m}^3$ fluidin tiheyden arvolle kun

virtaava fluidi on olomuodoltaan nestemäinen. Kaasuja tai neste/kaasuseoksia mitattaessa mittareiden tarkkuus on usein nesteille ilmoitettuja arvoja heikompi johtuen kaasujen nesteitä pienemmästä tiheydestä. (Basu 2018)

Mittalaitteiden tarkkuutta arvioidessa Coriolis-massavirtausmittareissa tulee ottaa huomioon myös mittalaitteen kalibroiminen sekä laitteen nollakohdan vakaus, eli arvo, jota mittalaite näyttää mittalaitteen läpi kulkevan massavirtauksen ollessa nolla. Coriolis-massavirtausmittareita kalibroitaessa mittarin tulisi olla asennettuna käyttökohteeseensa sekä täynnä virtaamatonta nestemäistä fluidia, jolloin mittarin nollakohta saadaan vastaamaan mahdollisimman hyvin tilannetta, jossa mittari olisi normaalissa käytössä ilman massavirtausta. Mikäli mittarin virtausputkissa on kaasun muodostamia kuplia tai taskuja kalibroinnin aikana, kalibroinnin tarkkuus on suurella todennäköisyydellä epätyydyttävä. (Basu 2018)

Nollakohdan vakauteen vaikuttavat kalibroinnin lisäksi esimerkiksi massavirtausmittarin operointilämpötila, sillä jos operointilämpötila vaihtuu merkittävästi kalibroinnin ja mittarin käytön välillä, saattaa lämpölaajenemisesta johtuva virtausputkien muodonmuutos aiheuttaa häiriöitä mittaukseen. Lisäksi virtausputkien väsyminen mekaanisen värähtelyn seurauksena, tietyt ulkoisten värähtelyiden taajuuDET sekä esimerkiksi likaantumisen johtuva epätasainen massan kertyminen massavirtausmittariin saattavat aiheuttaa nollakohdan epävakausta (Enz, Thomsen, Neumeyer 2010). Tyypillisesti nollakohdan epävakaan aiheuttama virhe massavirtausmittarin mittaustuloksessa on kuitenkin hyvin pieni, esimerkiksi DN50 kokoisella Coriolis-massavirtausmittarilla, jonka maksimivirtaama olisi 70 000 kilogrammaa tunnissa, tyypillinen nollakohdan vakaus on noin $\pm 3-4$ kilogrammaa tunnissa. (Basu 2018)

4 KOEASETELMA

Koeasetelman suunnittelussa lähtökohdaksi määriteltiin, että kokeen on oltava toistettavissa ja kokeen on noudatettava hyvän koesuunnittelun periaatteita. Kalsiumtaseen määrittämiseksi on prosessissa kiertävien liuosten kalsiumpitoisuus $p_{kalsium}$ pystyttävä mittaamaan. Jotta kalsiumin määrää pystytään tarkasti arvioimaan, tulee kiertävästä liuoksesta tuntea myös liuoksen massavirta \dot{m} . Kun tutkittavan liuoksen massavirta ja kalsiumin pitoisuus liuoksessa tunnetaan, voidaan liuoksessa kulkevan kalsiumin massavirta $\dot{m}_{kalsium}$ laskea kaavan 6 mukaisesti.

$$\dot{m}_{kalsium} = p_{kalsium} \cdot \dot{m} \quad (6)$$

Koska työssä halutaan selvittää kalsiumin määrää ja sen kertymistä prosessissa ja kiertoliuoksessa, on kalsiumin määrää tarkasteltava kiertoliuoksesta prosessin eri vaiheissa. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että kalsiumin määrää kiertoliuoksessa tarkastellaan prosessin osissa, joissa kiertoliuosta syötetään prosessiin, kiertoliuoksen massavirta jakautuu tai kiertoliuosta poistetaan prosessista. Kun prosessiin syötettävän kiertoliuoksen kalsiumpitoisuus ja määrä sekä prosessista poistuvan kalsiumin määrä tunnetaan, voidaan koko valmistusprosessin kalsiumtasetta arvioida.

4.1 Näytepisteiden valinta

Tuotantoprosessin ainetase voidaan laskea, kun ensin on määritelty kaikki kohteet, joissa ainetta tulee prosessiin tai poistuu prosessista. Kalsiumia on havaittu kaikissa natriumboorihydridin valmistusprosessin vaiheissa raaka-aineista lopputuotteeseen asti. Koska natriumboorihydridin valmistusprosessissa raaka-aineet ja välituotteet ovat hyvin reaktiivisia, on näytteiden ottaminen parasta suorittaa vesireaktion jälkeisistä prosessin osista näytteenoton ja -käsittelyn turvallisuuden vuoksi. Näistä syistä näytteenottopisteet keskittyvät vesireaktorin jälkeisiin erotusprosesseihin.

Vesireaktorin jälkeen koko tuotannon massavirta kulkee tuotelingolle. Massavirta sisältää kiertoliuoksen sekä kiertoliuoksesta erotettavan SBH-tuotteen, natriumhydroksidin, metanolin ja veden. Kyseisestä massavirrasta on mahdollisuus ottaa näytteitä kahdesta erillisestä näytteenottopisteestä: suoraan vesireaktorista tai tuotelingon syöttölinjasta. Koska vesireaktorista ei tuotannon normaalitilassa oteta rutiininomaisesti näytteitä ja koska vesireaktoriin syötetään reaktiivista synteesimassaa, päädyttiin näytteenottopisteeksi valitsemaan tuotelingon syöttö käytännöllisistä syistä.

Tuotelingolla syöttöliuos erotellaan kahdeksi nestefaasiksi ja kiintoaineeksi. Kiintoaine huuhdellaan lingon tyhjennyksissä tuotelingon tyhjennyssäiliöön, josta se pumpataan tuotelingon syöttösäiliöön. Syöttösäiliössä kiintoaine sekoittuu tuotelingon syöttöliuokseen ja palaa tuotelingolle. Nestefaaseista eroteltu raskas faasi sisältää SBH-tuotteen, natriumhydroksidia, vettä ja metanolia. Raskas faasi kulkeutuu prosessissa eteenpäin tuotteen väkevöintiin ja lopulta valmiiksi SBH-liuokseksi. Kiertoliuos erottuu lingon kevyeksi faasiksi. Sekä lingon kevyelle että raskaalle faasille on oma näytteenottopiste. Jotta tuotelingon kalsiumtasetta voidaan arvioida, tulee sekä kevyestä ja raskaasta faasista ottaa näytteet. Lingon tyhjennyssäiliöstä ei oteta näytettä, sillä sen massavirran osuus lingon massavirtauksesta on pieni. Lisäksi kiintoaineeseen erottuvan kalsiumin määrää voidaan tarvittaessa arvioida tarkastelemalla tuotelingon syötön ja nestefaasien kalsiumtasetta.

Tuotteen erottamisen jälkeen tuotelingon kevyt faasi (kiertoliuos) pestään prosessiöljyn pesusäiliössä. Pesusäiliöstä liuos syötetään öljylingolle, jossa syöttöliuos erotellaan kiertoliuokseksi, prosessivedeksi ja kiintoaineeksi. Öljylingon kalsiumtaseen määrittämiseksi öljylingon syötöstä sekä molemmista erotelluista faaseista on otettava näytteet öljylingon näytteenottopisteistä. Öljylingolla kiintoaine erottuu öljylingon tyhjennyssäiliöön, josta se pumpataan erilliseen kiintoaineen käsittelyyn. Kiintoaineesta ei oteta näytettä, sillä sen massavirta on pieni verrattuna öljylingon kokonaismassavirtaan. Lisäksi kiintoaineessa poistuvan kalsiumin määrää voidaan tarvittaessa arvioida öljylingon syötön ja nestefaasien kalsiumtasetta.

Normaalissa tuotantotilanteessa tuotelingon erottamaa kiertoliuosta voidaan käsitellä kahdella öljylingolla, joista molemmista on otettava näytteet massavirtaus- ja kalsiumtaseen määrittämiseksi, mikäli molemmat lingot ovat käytössä. Molempien öljylinkojen syöttöliuos tulee prosessiöljyn pesusäiliöstä, joten öljylinkojen syöttöliuoksesta voidaan ottaa yksi näyte, josta voidaan määrittellä molempiin öljylinkoihin menevän liuoksen kalsiumpitoisuus. Öljylinkojen erottamista raskaista ja kevyistä faaseista otetaan näytteet molemmilta öljylingoilta linkojen omista näytteenottopisteistä.

Kun tuote- ja öljylinkojen syöttöliuoksista ja erotelluista nestefaaseista on otettu näytteet, voidaan prosessista poistuvan kalsiumin ainetasetta arvioida. Poistuvan kalsiumin määrän lisäksi myös prosessissa kiertävän ja sinne tulevan kalsiumin ainetasetta halutaan tutkia tässä työssä. Tästä syystä näytteitä otetaan erotusprosessin lisäksi myös prosessiin syötettävästä kiertoliuoksesta sekä vesireaktoriin syötettävästä vedestä. Kun prosessista poistuvan kalsiumin määrä ja prosessiin syötettävän kiertoliuoksen ja vesireaktoriin syötettävän veden kalsiumpitoisuus ja massavirta tunnetaan, voidaan natriumboorihydridin valmistusprosessin kalsiumtasetta arvioida kokonaisuutena.

Kun kaikista edellä mainituista kohteista otetaan näytteet, tulee yhden näytekierroksen aikana kerättäväksi kymmenen näytettä. Kerättävät näytteet ja niitä vastaavat näytepisteet on esitelty taulukossa 1.

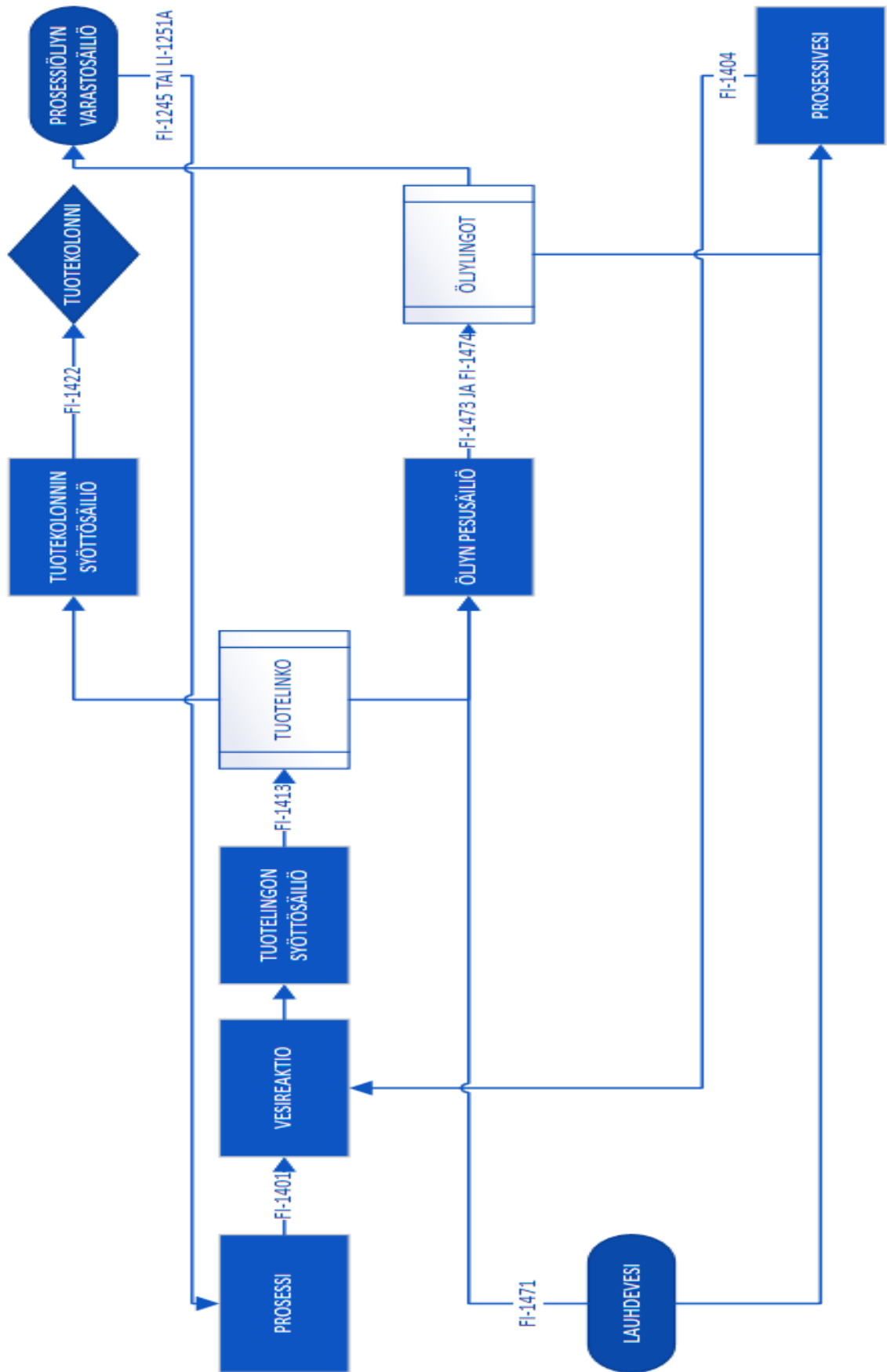
TAULUKKO 1. Näytteenottopisteiden numerointi ja näytetausta.

NÄYTE	NÄYTTEENOTTOPISTE	NÄYTETAUSTA
1.	Tuotelingon syöttö	SBH, kiertoliuos, NaOH, metanoli, vesi
2.	Tuotelingon raskas faasi	SBH, NaOH, vesi, metanoli
3.	Tuotelingon kevyt faasi	Kiertoliuos
4.	Öljylingon syöttö	Vesi, kiertoliuos
5.	Öljylingon 1. raskas faasi	Vesi
6.	Öljylingon 1. kevyt faasi	Kiertoliuos
7.	Öljylingon 2. raskas faasi	Vesi
8.	Öljylingon 2. kevyt faasi	Kiertoliuos
9.	Prosessiin syötettävä kiertoliuos	Kiertoliuos
10.	Vesireaktoriin syötettävä vesi	Vesi

4.2 Massavirtauksien määrittäminen

Kalsiumtaseen määrittämiseksi SBH-tuotannossa tulee tuotannossa kulkevien nesteiden kalsiumpitoisuuden lisäksi niiden massavirrat selvittää. Osassa tarkastelun kohteena olevissa ainevirroissa on ainevirran näytepistettä vastaava massavirtausmittari, jonka arvoja tarkastelemalla voidaan määrittää näytteenottohetkeä vastaava aineen massavirtaus, mutta joitain näytteenottopisteitä vastaavat massavirtaukset on arvioitava muilla keinoin.

Kuviossa 6 on esitelty kaavio natriumboorihydridin valmistuksen osaprosessista sekä osaprosessissa olevia massavirtausmittauksia. Kuvioon on myös merkitty pinnanmittaus LI-1251A, jota voidaan hyödyntää kiertoliuoksen massavirtauksen määrittämisessä. Kuvioon 6 ei ole merkitty tuote- ja öljylingoilla erottuvien kiintoaineiden massavirtoja eikä muita pieniä massavirtoja, joiden merkitys tuotantoprosessin massavirtaustaseessa on vähäinen. Taulukkoon 2 on kirjattu prosessissa olevien massavirtausmittareiden positiot, mallit ja valmistajan ilmoittama mittavirhe sekä muut mittalaitteet joita voidaan käyttää massavirtauksien määrittämiseen.



KUVIO 6. Yksinkertaistettu kaavio SBH-tuotanto- ja erotusprosessista ja massa- virtausmittareiden sijainti.

TAULUKKO 2. Prosessissa olevia Coriolis-massavirtausmittareita sekä muita mittalaitteita, joita voidaan hyödyntää massavirtausten määrittämiseen.

Massavirtaus	Mittauksen positio	Mittalaite	Mitta- virhe, %	Nollakohdan vakaus, kg/h
Tuotelingon syöttö	FI-1413	Endress & Hauser Pro-mass F500	0,05 %	1300
Synteessimassa vesireaktoriin	FI-1404	Krohne Optimass 1400C	0,15 %	10
Vesi vesireaktoriin	FI-1401	Endress & Hauser 63FS40	0,10 %	10
Tuotelingon sakkasäiliö	LI-1414	Pinnanmittaus, 1 paineanturi	50 %	
Tuotekolonnin syöttö	FI-1422	Krohne Optimass 1400C	0,15 %	10
Öljyngon 1. syöttö	FI-1474	Endress & Hauser 83F40	0,05 %	12
Öljyngon 2. syöttö	FI-1473	Endress & Hauser 83F40	0,05 %	-132
Vesi öljynpesusäiliöön	FI-1471	Krohne Optimass 1000	0,15 %	10
Prosessiin syötettävä kiertoliuos	FI-1245	Endress & Hauser 83F25	0,05 %	10
	LI-1251A	Pinnanmittaus, 2 paineanturia	20 %	
Vesireaktoriin syötettävä vesi	FI-1401	Endress & Hauser 63FS40	0,10 %	10

Massavirtauksien suuruutta tulee tarkastella hetkellisiä arvoja pidemmällä aikavälillä massavirtaustaseen määrittämiseksi, koska kaikkia näytteitä ei voida ottaa jokaisesta näytestä yhtä aikaa. Lisäksi kaikkia massavirtauksia ei voida mitata, vaan ne määritetään muiden ainevirtojen massavirtausten perusteella tai tarkasteltavan massavirtauksen kuljettua prosessissa olevien välisäiliöiden kautta. Välisäiliöiden pinnavaihtelu voi näissä tilanteissa aiheuttaa vääristymää massavirtaustaseen määrittämisessä. Riittävän pitkällä tarkasteluvälillä ja prosessin käydessä tasaisesti välisäiliöiden pinnanvaihtelu jää kuitenkin vähäiseksi.

Tässä työssä näytteenottopisteitä vastaavat massavirtaukset määritetään näytteenottokierroksen päättymishetkeä edeltävän kahdeksan tunnin massavirtauksen keskiarvona. Ennen näytteenottokierrosta on varmistuttava, ettei prosessissa

ole tapahtunut merkittäviä muutoksia, jotka vaikuttaisivat prosessin massavirtauksiin. Käytännössä tämä tarkoittaa tuotekolonnin syötön tasaisuuden tarkistamista. Muutokset tuotekolonnin syötössä vaikuttavat myös erotusprosessin syöttöihin viiveellä. Jos tuotekolonniin syötettävä massavirta muuttuu, muuttuvat myös erotusprosessin massavirrat viiveellä ja samaan suuntaan kuin tuotekolonnin syöttö. Muutokset näkyvät erotusprosessissa viiveellä ja aiheuttavat myös pinnanmuutoksia prosessin välisäiliöissä.

4.2.1 Tuotelinko

Näytettä 1 vastaava massavirta nähdään suoraan tuotelingon massavirtausmittauksesta FI-1413, joka on toteutettu Endress & Hauser Promass F500 -massavirtausmittarilla. Massavirtausmittarin käyttöä tuotelingon syötön massavirtauksen määrittämisessä puoltaa laitteen pieni mittavirhe ($\pm 0,05$ %), mutta käyttäjäkokemusten perusteella mittarin nollakohtan epävakaous on suuri. Tiedon perusteella voidaan todeta, ettei mittauksen tarkkuutta voida yksistään pitää riittävänä massavirtauksen määrittämiseen, sillä nollakohtan epävakaous luo mittaukseen pahimmillaan kymmenien prosenttien mittavirheen.

Näytettä 1 vastaava massavirta syötetään tuotelinkoon tuotelingon syöttösäiliöstä tuotelingon massavirtausmittarin FI-1413 lävitse. Tuotelingon syöttösäiliöön tulee kaksi merkittävää massavirtausta: tuote vesireaktorilta sekä tuotelingon kiintoaines tuotelingon tyhjennyssäiliöstä. Kummassakaan näistä linjoista ei ole virtaus- tai massavirtamittaria, mutta vesireaktorista tulevaa massavirtausta voidaan arvioida hyvällä tarkkuudella sinne syötettävien synteesimassan (massavirtausmittari Krohne Optimass 1400C, positio FI-1404) ja prosessiveden (Endress & Hauser 63FS40, FI-1401) massavirtausten summana, sillä vesireaktorista poistuva massavirta tulee tuotelingon syöttösäiliöön ylivuotona ja on siten massan säilymislain perusteella sama kuin vesireaktoriin syötettävien massavirtausten summa. (Britannica Academic 2006.) Tuotelingon tyhjennyssäiliöstä tulevaa massavirtaa voidaan taas arvioida tuotelingon sakkasäiliön pinnanmittauksen avulla. Näytettä 1 vastaava massavirtaus voidaan annetuilla tiedoilla laskea kaavalla 7.

$$\dot{m}_{\text{näytteenottopiste 1}} = \text{FI 1401} + \text{FI 1404} + 300 \text{ kg/h} \quad (7)$$

Sakkasäiliö tyhjenetään normaaleissa käyttöolosuhteissa kahden tunnin välein pumppaamalla sakkasäiliön sisältö tuotelingon syöttösäiliöön. Tarkistamalla tyhjennysten määrä sekä tyhjennyksiä vastaava pinnanmuutos säiliössä tutkittavalla aikavälillä, voidaan sakkasäiliöstä tuotelingon syöttösäiliöön kulkevaa massavirtausta arvioida. Pinnanmittauksen perusteella tehtävä arvio massavirrasta on karkea, mutta vaikka massavirtauksen kokonaisvirheeksi arvioitaisiin 50 prosenttia sakkasäiliöstä poistuvalla massavirtaukselle määritetystä arvosta, on tuotelingolle syötettävän massavirtauksen arvon virhe merkittävästi pienempi kuin virtausmittausta FI-1413 käytettäessä. Koska sakkasäiliöstä tuotelingon syöttösäiliöön menevä massavirtaus ei ole tasainen vaan kahden tunnin välein tapahtuva tyhjennys, voi tyhjennyksien osuminen massavirtauksien tarkasteluajankohdalle muuttaa merkittävästi massavirtaustasetta. Jos massavirtauksia tarkastellaan pidemmällä aikavälillä, tasoittuu sakkasäiliön tyhjennyksien aiheuttamat massavirtaustaseen muutokset, sillä tuotelingon syöttösäiliö toimii puskurisäiliönä jonka pinta pyrkii omaan asetusarvoonsa säätämällä syöttösäiliöön tulevaa massavirtausta vesireaktorista. Normaaleissa tuotanto-olosuhteissa voidaan tyhjennys-säiliöstä tulevan massavirtauksen arvioida olevan noin 300 kg/h.

Näytteenottopistettä 2 eli tuotelingon raskasta faasia vastaavalle massavirtaukselle ei ole massavirtaus- tai virtausmittaria. Raskas faasi kulkee tuotelingolta tuotteen väkevöintiin tuotekolonnin syöttösäiliön kautta. Säiliöstä poistuvalla massavirtaukselle on Krohne Optimass 1400C massavirtausmittari FI-1422, jonka arvoa voidaan käyttää tuotelingon raskaan faasin massavirtauksen arvioimiseen, sillä tuotekolonnin syöttösäiliöön ei tule muita massavirtauksia kuin tuotelingon raskas faasi. Tuotekolonnin syöttösäiliön pinnan muutoksista johtuen säiliöstä poistuva massavirtaus ei ole täysin sama kuin sinne tuleva massavirtaus, mutta riittävän pitkällä tarkasteluvälillä säiliön pinnan vaihtelun aiheuttama ero massavirtauksissa on hyvin pieni.

Näytteenottopistettä 3 vastaavalle massavirtaukselle eli tuotelingon kevyelle faasille ei ole omaa massavirtausmittaria vaan massavirtaus on arvioitava kolmen muun massavirtauksen summana kaavan 8 mukaisesti. Tuotelingon kevyt faasi poistuu tuotelingolta prosessiöljyn pesusäiliöön. Pesusäiliöön tulee myös toinen

merkittävä massavirtaus (vesi öljynpesusäiliöön), jota mitataan Krohne Optimass 1000 massavirtausmittarilla FI-1471. Prosessiöljyn pesusäiliöstä poistuvaa massavirtausta mitataan kahdella Endress & Hauser 83F40 massavirtausmittarilla: FI-1474 öljylingon 1. syöttö ja FI-1473 öljylingon 2. syöttö. Tuotelingon kevyttä faasia vastaava massavirtaus on massan säilymislain mukaisesti prosessiöljyn pesusäiliöstä poistuvien massavirtauksien summa vähennettynä massavirtausmittarin FI-1471 osoittamalla massavirtauksella. Edellä mainittujen massavirtauksien lisäksi prosessiöljyn pesusäiliöön tulee muita, pieniä massavirtauksia joiden tarkkaa arvoa ei voida määrittää. Näiden massavirtauksien suuruus on kuitenkin pieni verrattuna pesusäiliöön tulevaan kokonaismassavirtaan, joten niiden huomioiminen näytteenottopisteen 3 massavirtaustasetta arvioidessa ei ole tarpeen.

$$\dot{m}_{\text{näytteenottopiste 3}} = \text{FI 1474} + \text{FI 1473} - \text{FI 1471} \quad (8)$$

4.2.2 Öljylingot

Näytteenottopistettä 4 vastaava massavirtaus voidaan määrittellä öljylinkojen 1. ja 2. syöttöjen massavirtausmittareilla FI-1474 ja FI-1473. Näytettä vastaava massavirtaus on kaavan 9 mukainen öljylinkojen syöttöjen massavirtauksien summa.

$$\dot{m}_{\text{näytteenottopiste 4}} = \text{FI 1474} + \text{FI 1473} \quad (9)$$

Näytepisteitä 5-8 (öljylinkojen kevyet ja raskaat faasit) vastaaville massavirtauksille ei ole omia mittauksia, eikä niitä seuraavissakaan prosessivaiheissa ole massavirtauksien määrittämisiin soveltuvia mittauksia. Öljylingoille syötettävä massavirtaus koostuu kuitenkin kahdesta erillisestä faasista (kiertoliuos ja vesi) joiden molempien massavirtaus pystytään määrittämään. Veden määrä öljylinkojen syöttöliuoksessa voidaan määrittellä suoraan massavirtausmittauksesta FI-1471. Öljyn määrä syöttöliuoksessa on sama kuin tuotelingolta poistuvan kiertoliuoksen määrä eli näytteenottopistettä 3 vastaava massavirtaus. Koska öljylingot erottelevat öljyn ja veden omiksi faaseikseen, voidaan lingoilta poistuvien faasien

massavirtausten summan arvioida olevan erotusprosessin jälkeen sama kuin niihin syötettävien faasien massavirtaukset. Tällä periaatteella öljylingoilta poistuvien kevyiden faasien massavirtauksien summa on sama kuin niihin syötettävän kiertoliuoksen massavirtaus ja lingoilta poistuvien raskaiden faasien massavirtauksien summa on sama kuin öljylingoille syötettävän veden massavirtaus. Lisäksi voidaan arvioida, että öljylingolta 1. ja 2. poistuvien faasien massavirtauksien suhde on sama kuin öljylingoille syötettävän liuoksen suhde, joka voidaan määrittellä öljylinkojen syöttöjen massavirtausmittausten FI-1474 ja FI-1473 perusteella.

Käytännössä näytteenottopisteiden 5 ja 6 (öljylingon 1. raskas ja kevyt faasi) massavirtaukset lasketaan kaavojen 10 ja 11 mukaisesti kertomalla öljylingolle 1. syötettävän liuoksen määrä (FI-1474) prosessiöljyn pesusäiliöön syötettävän veden tai säiliöön syötettävän kiertoliuoksen massavirtauksen ja prosessiöljyn pesusäiliöstä poistuvan liuoksen massavirtauksien suhteella. Näytteenottopisteiden 7 ja 8 (öljylingon 2. raskas ja kevyt faasi) osalta massavirtaukset lasketaan samoin, mutta veden tai kiertoliuoksen massavirtauksien suhde prosessiöljyn pesusäiliöstä poistuvaan massavirtaukseen kerrotaan öljylingolle 2. syötettävällä massavirtauksella (FI-1473) kaavojen 12 ja 13 mukaisesti.

$$\dot{m}_{\text{näytteenottopiste } 5} = \text{FI } 1474 \cdot \frac{\text{FI } 1471}{\text{FI } 1474 + \text{FI } 1473} \quad (10)$$

$$\dot{m}_{\text{näytteenottopiste } 6} = \text{FI } 1474 \cdot \frac{\text{FI } 1474 + \text{FI } 1473 - \text{FI } 1471}{\text{FI } 1474 + \text{FI } 1473} \quad (11)$$

$$\dot{m}_{\text{näytteenottopiste } 7} = \text{FI } 1473 \cdot \frac{\text{FI } 1471}{\text{FI } 1474 + \text{FI } 1473} \quad (12)$$

$$\dot{m}_{\text{näytteenottopiste } 8} = \text{FI } 1473 \cdot \frac{\text{FI } 1474 + \text{FI } 1473 - \text{FI } 1471}{\text{FI } 1474 + \text{FI } 1473} \quad (13)$$

Koska näytteenottopisteitä 5-8 vastaavat massavirtaukset lasketaan vain syöttöliuoksen sisältämien faasien suhteen ja syöttöliuoksen määrän tulona, näytteenottopisteitä vastaavat laskennalliset massavirtaukset kuvaavat massavirtauksia tilanteessa, jossa öljylingot erottavat faasit täydellisesti, tuotelingon kevyt faasi ei

sisällä vettä eikä öljylingoilla erotu kiintoainesta. Lisäksi laskennalliset tulokset jättävät huomioimatta öljyn pesusäiliöön syötettävät pienet massavirrat, jotka voivat yhteen faasiin erottuessaan vaikuttaa öljylinkojen massavirtaustaseeseen. Laskennalliset massavirtaukset ovat kuitenkin riittävän tarkkoja tässä työssä tehtäviin massavirtaustaseen määrittäisiin, eikä tarvetta erillisille pinta-asennettaville virtausmittareille ole.

4.2.3 Muut näytteenottopisteet

Näytteenottopistettä 9 vastaavan massavirtauksen määrittäminen näytteenottoa vastaavalla ajanhetkellä on haastavaa, sillä näytteenottopistettä 9 vastaava massavirtaus ei ole jatkuva, vaan kiertoliuosta pumpataan näytteenottopisteen kautta prosessiin panoksittain. Massavirtaukselle ei myöskään ole normaalissa tuotantotilanteessa massavirtausmittaria, vaan kiertoliuos annostellaan prosessiin välisäiliön kautta säiliön pinnanmittauksen LI-1251A perusteella. Säiliön ollessa ohitettuna, kiertoliuos siirretään prosessiin panoksittain Endress & Hauser 83F25 massavirtausmittarin FI-1245 kautta.

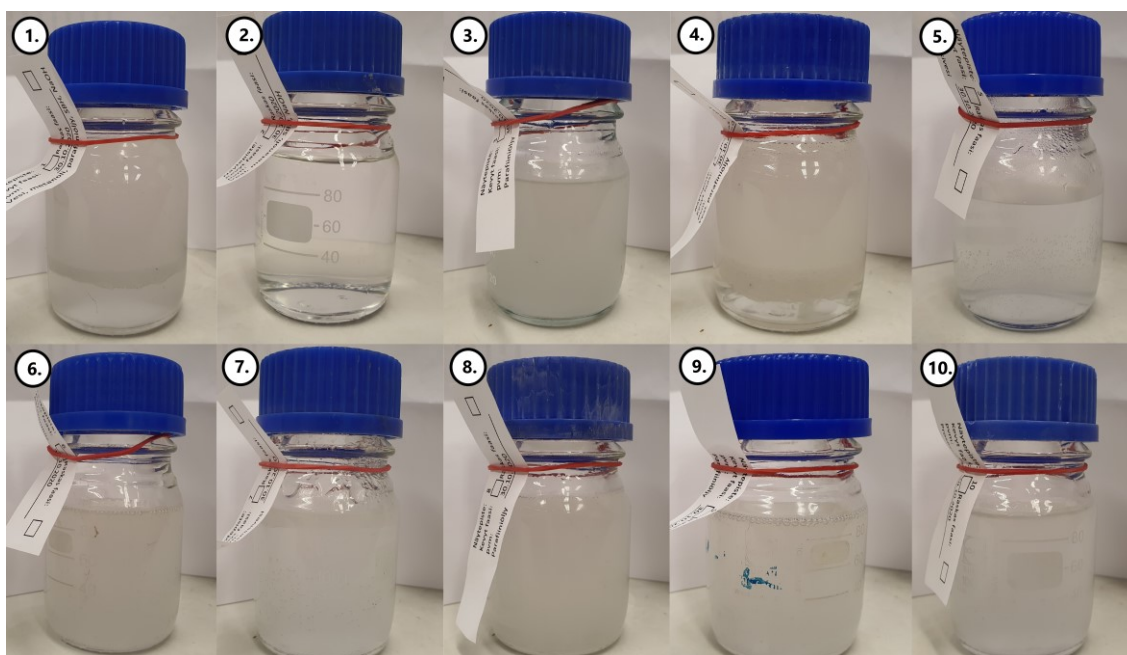
Koska kiertoliuoksen siirrot prosessiin tapahtuvat panoksittain ja enimmillään useiden tuntien välein, täytyy massavirtauksen määrittämiseksi massavirtaus- tai pinnanmittauksen tarkasteluvälin olla pitkä. Pitkällä tarkasteluvälillä prosessissa tehtävät ajonopeuden muutokset saattavat ehtiä vaikuttamaan massavirtaukseen aiheuttaen epätarkkuutta tuotannon massavirtaustaseen määrittämiseen. Prosessissa tehtävät ajonopeuden muutokset ovat kuitenkin tuotannon toimiessa normaalisti melko pieniä, joten niiden vaikutusta massavirtaukseen voidaan pitää vähäisenä. Laiterikkojen seurauksena muutokset saattavat kuitenkin olla äkkinäisiä, eikä prosessilaitteiden rikkoutumisia tämän työn aikana voida etukäteen enustaa. Näytteenottopistettä 9 vastaavan massavirtauksen arvon tulisi olla massan säilymislain mukaisesti lähellä näytteenottopisteiden 6 ja 8 massavirtauksien summaa, sillä öljylinkojen kautta prosessista poistuvan kiertoliuoksen määrä on riittävän pitkällä tarkasteluvälillä sama kuin prosessiin syötettävän kiertoliuoksen määrä. Havaintojen perusteella parhaan arvion prosessiin syötettävän kiertoliu-

oksen massavirtauksesta saa, kun tarkastelee pinnanmittauksen LI-1251A perusteella prosessiin menevän kierto-olioksen välisäiliön tyhjennysvälin keskiarvoa viimeisen kolmen tyhjennyksen ajalta ennen näytteenottoa.

Näytteenottopistettä 10 vastaava massavirta voidaan määrittää suoraan vesireaktoriin syötettävän veden linjan Endress & Hauser 63FS40-massavirtausmittarin osoittamasta massavirtauksesta. Veden syöttö vesireaktoriin on jatkuvaa, joten massavirtausta voidaan käyttää sellaisenaan massavirtaustaseen laskemiseen.

4.3 Näytteiden käsittely ja analysointi

Prosessinäytteet otetaan 100 ml lasisiin näyteastioihin. Näytteisiin merkitään, milloin ja mistä näytteenottopisteestä näyte on otettu. Näytteenoton ja merkitsemisen jälkeen näytteet tarkistetaan silmämääräisesti epäpuhtauksien tai poikkeamien varalta. Tarkasteltavia poikkeamia ovat esimerkiksi näytteessä olevat epäpuhtaudet ja se, erottuuko näytteestä nestefaaseja. Mikäli näytteessä ei havaita poikkeamia, näyte luovutetaan Kemira Chemicals Oy:n Äetsän toimipisteen laboratoriohenkilökunnalle jatkokäsiteltäväksi. Laboratoriohenkilökunnalle näytteet luovutetaan kuvan 1 mukaisessa kunnossa.



KUVA 1. 30.10.2020 otetut näytteet näytepulloissa. Näytteiden numerointi vastaa näytteenottopisteitä.

Äetsän laboratoriossa näytteiden 1 ja 4 (tuote- ja öljylinkojen syötöt) nestefaasit erotellaan erotussuppilossa omiksi näytteikseen ja merkitään näytepistettä vastaavilla numeroilla sekä tiedolla siitä, onko kyseessä alkuperäisen näytteen kevyt vai raskas faasi. Faasien erottamisen jälkeen 12 näytettä lähetetään Kemira Oyj:n Espoon Research and Development Centeriin käsiteltäväksi ja analysoitavaksi.

Espoon laboratoriossa näytteet analysoitiin Agilent 7700x -mallin induktiivisesti kytketyllä plasma-massaspektrometrillä. Koska osa näytteistä sisälsi Äetsän laboratoriossa tehdystä faasien erottelusta huolimatta kahta faasia, näytteet homogenisoitiin ennen niiden valmistelua. Näytteet valmisteltiin liuottamalla 0,07 grammaa näytettä 2,5 millilitraan 65 prosenttista typpihappoa ja 5 millilitraan MQ-vettä Discover SP-D mikroaaltouunissa. Kirkkaat näytteet laimennettiin 25 millilitraan muoviastioissa, jottei valmisteltuihin näytteisiin pääsisi siirtymään astioista metallijäämiä. (Honkonen 2020)

ICP-MS kalibroitiin käyttämällä monialkuaine-standardiliuosta, joka sisälsi 1000 milligrammaa litrassa alumiinia, arseenia, booria, bariumia, kalsiumia, kadmiumia, kobolttia, kromia, kuparia, rautaa, kaliumia, magnesiumia, mangaania, molybdeeniä, natriumia, nikkeliä, fosforia, lyijyä, rikkiä, antimonia, seleeniä, piitä, strontiumia, titaania, vanadiinia ja sinkkiä. Liuoksesta laimennettiin kalibrointisarja, jonka pitoisuudet olivat välillä 0,1 – 100 000 mikrogrammaa litrassa. (Honkonen 2020) Kalibroinnin jälkeen valmistellut näytteet analysoitiin kahdessa erässä. Tulokset raportoitiin Äetsän tehtaille Excel-muodossa sekä erillisenä raporttina.

Raportoituja tuloksia hyödynnetään tässä opinnäytetyössä vain kalsiumin osalta. Muiden analysoitujen metallien pitoisuudet tarkastellaan sekä tiettyjen pitoisuuksien osalta käsiteltiin samoin kuin kalsiumin tulokset tässä työssä. Havainnot ja käsitellyt tulokset luovutettiin Kemiralle myöhemmin hyödynnettäväksi.

4.4 Tulosten käsittely ja virhearvio

Näytteenoton ja näytteiden visuaalisen tarkastelun jälkeen ennalta määriteltujen massavirtauksien ja pinnanmittauksien tiedot kirjataan ylös Excel-tietokantaan. Tiedot saadaan haettua takautuvasti Valmet DNA-automaatiojärjestelmän analysointi-työkalulla.

Taulukkoon 2. kirjatusta massavirtausmittareista kirjataan ylös massavirtauksen keskiarvo, minimi- ja maksimiarvo sekä keskihajonta näytteenottoa edeltävältä kahdeksalta tunnilta. Kirjattujen massavirtauksien keskiarvojen ja kaavojen 7.-13. perusteella lasketaan kutakin näytteenottopistettä vastaavat massavirtaukset \dot{m} .

Massavirtausmittareille määritetään mittausten absoluuttinen virhe $\Delta\dot{m}_i$ mittalaitteiden suhteellisen virheen $\Delta\dot{m}_{suhteellinen}$ ja nollakohtien vakauden x_i perusteella kaavan 14 mukaisesti. Mikäli näytteenottopistettä vastaava massavirtaus lasketaan useamman massavirtausmittarin osoittamien arvojen summana tai erotuksena, lasketaan näytteenottopisteen massavirtauksen virhearvio summaamalla kaikkien massavirtauksen määrittämiseen käytettyjen massavirtausmittareiden absoluuttiset virheet yhteen. Kaavaa 14 voidaan siis käyttää näytteenottopisteiden 1-4 ja 10 massavirtausten absoluuttisen virhearvion määrittämiseen.

$$\Delta\dot{m}_i \leq \left| \frac{\Delta\dot{m}_{suhteellinen} \cdot \dot{m}}{100} \right| + |x_i| \quad (14)$$

Näytteenottopisteet, joiden massavirtaus määritetään massavirtausten tulona tai osamääränä, absoluuttinen virhe lasketaan määrittämällä ensin kunkin massavirtauksen määrittämiseen käytettävän massavirtausmittarin absoluuttinen virhe kaavan 14 avulla. Massavirtausmittareiden absoluuttisten virheiden määrittämisen jälkeen näytteenottopisteitä vastaavien massavirtausten absoluuttisten virheiden virhearviot saadaan laskettua massavirtauksen määrittämiseen käytettävän funktion kokonaisdifferentiaalilla kaavan 15 mukaisesti. (Aalto MyCourses 2020)

$$\Delta F \leq \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial F}{\partial x_i} \right| \cdot |\Delta x_i| \quad (15)$$

Kaavan 15 perusteella näytteenottopisteitä 5-8 vastaavien massavirtausten virhearviot voidaan laskea kaavojen 16-19 avulla. Virhearvioiden laskemiseen käytettäviä massavirtauksia on kuvattu kaavoissa niitä mittaavien massavirtausmittareiden positionumeroilla.

$$\Delta \dot{m}_{\text{näytteenottopiste 5}} = \left| \frac{\text{FI 1471} \cdot \text{FI 1473}}{(\text{FI 1474} + \text{FI 1473})^2} \right| \Delta \text{FI 1474} + \left| \frac{\text{FI 1474}}{\text{FI 1474} + \text{FI 1473}} \right| \Delta \text{FI 1471} + \left| \text{FI 1474} \cdot \frac{\text{FI 1471}}{(\text{FI 1474} + \text{FI 1473})^2} \right| \Delta \text{FI 1473} \quad (16)$$

$$\Delta \dot{m}_{\text{näytteenottopiste 6}} = \left| \frac{\text{FI 1474}^2 + 2 \cdot \text{FI 1474} \cdot \text{FI 1473} + \text{FI 1473} \cdot (\text{FI 1473} - \text{FI 1471})}{(\text{FI 1474} + \text{FI 1473})^2} \right| \Delta \text{FI 1474} + \left| \frac{\text{FI 1474} \cdot \text{FI 1471}}{(\text{FI 1474} + \text{FI 1473})^2} \right| \Delta \text{FI 1473} + \left| \frac{\text{FI 1474}}{\text{FI 1474} + \text{FI 1473}} \right| \Delta \text{FI 1471} \quad (17)$$

$$\Delta \dot{m}_{\text{näytteenottopiste 7}} = \left| \frac{\text{FI 1471} \cdot \text{FI 1474}}{(\text{FI 1474} + \text{FI 1473})^2} \right| \Delta \text{FI 1473} + \left| \frac{\text{FI 1473}}{\text{FI 1474} + \text{FI 1473}} \right| \Delta \text{FI 1471} + \left| \text{FI 1473} \cdot \frac{\text{FI 1471}}{(\text{FI 1474} + \text{FI 1473})^2} \right| \Delta \text{FI 1474} \quad (18)$$

$$\Delta \dot{m}_{\text{näytteenottopiste 8}} = \left| \frac{\text{FI 1474}^2 + 2 \cdot \text{FI 1474} \cdot \text{FI 1473} - \text{FI 1474} \cdot \text{FI 1471} + \text{FI 1473}^2}{(\text{FI 1474} + \text{FI 1473})^2} \right| \Delta \text{FI 1473} + \left| \frac{\text{FI 1471} \cdot \text{FI 1473}}{(\text{FI 1474} + \text{FI 1473})^2} \right| \Delta \text{FI 1474} + \left| -\frac{\text{FI 1473}}{\text{FI 1474} + \text{FI 1473}} \right| \Delta \text{FI 1471} \quad (19)$$

Pinnanmittausten mukaan määriteltäville massavirtauksille virhearvion muodostaminen on haastavaa, sillä virhearvioon tulee sisällyttää panoksittain tapahtuvien tyhjennysten tai täyttöjen vaikutus massavirtauksen tarkasteluvälillä. Jos esimerkiksi näytteenottopistettä 9 vastaavaa massavirtausta tarkastelee pinnanmittauksen LI-1251A perusteella, tulisi virhearviossa huomioida vähintään pinnanmittauksen virhe, tyhjennysvälin arvioinnista syntyvä virhe sekä prosessissa tapahtuvien muutosten aiheuttama virhe. Koska kaikkien mahdollisten virheiden ja muuttujien arvioiminen tarkasti on haastavaa, päädyttiin LI-1251A:n perusteella tehtävää massavirtauksen määrittämistä tarkastelemaan melko kriittisellä, 20 prosentin suhteellisella virhearviolla. Mikäli näytteenottopisteen 9 massavirtaus

määritetään vaihtoehtoisella massavirtausmittarilla FI-1245, lasketaan massavirtauksen absoluuttisen virheen virhearvio kaavan 14 mukaisesti.

Massavirtausten virhearvioinnissa on huomionarvoista massavirtausmittareiden näennäinen tarkkuus. Suhteellista virhettä tarkastellessa massavirtausmittausten virhearviot jäävät hyvin pieniksi, mutta kun virhearvioinnissa huomioidaan massavirtausmittausten nollakohtien vakaus, virheet voivat moninkertaistua. Ilmiö on erityisen näkyvä massavirtausmittarin FC-1413 (Tuotelingon syöttö) kohdalla, jonka nollakohdan vakaudeksi on määritetty 1300 kg/h ja suhteellinen mittavirhe on 0,05 %. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että massavirtausmittarin FC-1413 nollakohdan vakauden aiheuttama mittausepävarmuus on yli 500-kertainen verrattuna massavirtausmittarin mittausvirheeseen.

Myös muiden massavirtausmittareiden osalta massavirtausmittareiden nollakohtien vakaus on suurin mittausepävarmuuden aiheuttaja. Mittausepävarmuutta kasvattaa myös se, että jatkuvatoimisessa prosessissa massavirtausmittareiden nollakohdan vakauden tarkistaminen ja arvioiminen voi olla haastavaa, sillä ajan-kohtia, jolloin massavirtausmittarien läpi ei ole virtausta on harvoin ja käytännössä aina vain poikkeustilanteissa kuten seisokeissa. Tässä työssä massavirtausmittareiden nollakohtien vakaus arvioitiin tarkastelemalla Valmet DNA-järjestelmästä edellisiä tilanteita, joissa massavirtausmittareiden lävitse ei ole ollut virtausta sekä kirjaamalla ylös massavirtausmittarin osoittama suurin arvo todellisen massavirtauksen ollessa nolla. Massavirtausmittareiden nollakohtien vakauDET on kirjattu taulukkoon 2.

Pitoisuuksien määritysten osalta mittausepävarmuus on 20 prosenttia mittaustuloksesta. (Honkonen 2020) Näytepisteitä vastaavien pitoisuuksien ja massavirtauksien perusteella lasketaan kalsiumin massavirtaus kussakin näytepisteessä kaavaa 6. hyödyntäen. Koska kalsiumin massavirtaus määritellään kahden muuttujan tulona, lasketaan sen virhearvio massavirtauksen määrittämiseen käytettävän funktion kokonaisdifferentiaalin kautta. Virhearvion kaavaksi jää silloin kaavan 20 mukainen yhtälö.

$$\Delta \dot{m}_{\text{kalsium}} = \dot{m} \cdot \Delta p_{\text{kalsium}} + p_{\text{kalsium}} \cdot \Delta \dot{m}_{\text{kalsium}} \quad (20)$$

5 TULOKSET JA ANALYSOINTI

5.1 Massavirtaustase

Tuotannon eri osien massavirtaukset kirjattiin taulukoihin ja tietojen perusteella muodostettiin massavirtauksien kuvaamiseksi kaavioita. Taulukoista ja kuvioista voidaan tarkastella jokaista näytekierrosta vastaavia massavirtauksia sekä massavirtausten keskiarvoja.

Lisäksi taulukoihin ja kuvioihin on kirjattu massavirtausten virhearviot. Massavirtausten ja virhearvioiden perusteella voidaan tarkastella massavirtauksien määrittämisen onnistumista sekä massavirtausten jakautumista ja kiertoa prosessissa.

5.1.1 Tuotelinko

Näytepistettä 1 vastaava massavirtaus on esitetty kahdella eri tavalla määriteltynä taulukoissa 3-4. Mittaustulokset, joiden perusteella taulukoiden arvot on laskettu tai kirjattu, on tämän opinnäytetyön liitteenä 1.

TAULUKKO 3. Näytteenottopistettä 1 (tuotelingon syöttö) vastaavat massavirtaukset massavirtausmittauksen FI-1413 perusteella.

Näytepiste 1. pvm	kg/h				
	massavirtaus	min.	max.	keskihajonta	virhe
26.10.2020	3977,52	2478,00	4866,00	317,26	1301,99
30.10.2020	4152,85	2760,00	5052,00	263,50	1302,08
2.11.2020	4278,73	2792,00	5894,00	328,04	1302,14
5.11.2020	4876,10	3340,00	6746,00	342,01	1302,44
9.11.2020	2949,20	1758,00	3684,00	111,16	1301,47
12.11.2020	4153,77	2796,00	5412,00	158,39	1302,08
16.11.2020	3580,13	2214,00	4706,00	193,65	1301,79
20.11.2020	4325,95	2574,00	6466,00	460,99	1302,16
KESKIARVO	4036,78	2589,00	5353,25	271,88	1302,02

TAULUKKO 4. Näytteenottopistettä 1 (tuotelingon syöttö) vastaavat massavirtaukset määriteltynä massavirtausmittareiden FI-1404 ja FI-1401 sekä tuotelingon tyhjennyssäiliön arvioidun massavirtauksen perusteella.

Näytepiste 1. pvm	kg/h	
	massavirtaus	virhe
26.10.2020	4194,23	174,45
30.10.2020	4390,74	174,68
2.11.2020	4551,89	174,86
5.11.2020	5190,03	175,59
9.11.2020	3212,89	173,33
12.11.2020	4503,77	174,80
16.11.2020	3914,10	174,13
20.11.2020	4634,29	174,95
KESKIARVO	4323,99	174,60

Taulukoiden 3 ja 4 tietojen perusteella voidaan todeta, että määrittelemällä tuotelingon syötön massavirtaus mittarilla FI-1413, saadaan massavirtaukselle järjestelmällisesti pienempi arvo kuin määrittelemällä se vesireaktoriin syötettävien massavirtauksien ja tuotelingon tyhjennysten summana. Massavirtausmittarilla FI-1413 mitattu massavirtaus on myös massan säilymislain vastaisesti pienempi kuin vesireaktoriin syötettävien massavirtauksien summa 16.11; 12.11. ja 5.11. suoritetuissa mittauksissa. Lisäksi tuotelingon massavirtausmittarin nollakohdan vakaudesta johtuen tuotelingon massavirtausmittauksen perusteella määritellyn massavirtauksen virhearvio on huomattavasti suurempi kuin virhearvio määrittelemällä massavirtaus massavirtausmittareiden FI-1401 ja FI-1404 sekä tuotelingon tyhjennysten perusteella. Havaintojen perusteella voidaan arvioida taulukkoon 4 määriteltujen massavirtauksien arvojen kuvaavan paremmin prosessissa liikkuvaa todellista massavirtausta. Koska arvot vastaavat arvioiden mukaan paremmin todellista massavirtausta, käytetään taulukon 4 arvoja massavirtaustaan määrittelemisessä.

Näytteenottopistettä 2 eli tuotelingon raskasta faasia vastaavien massavirtauksien arvot on kirjattu taulukkoon 5. Lisäksi taulukkoon on kirjattu massavirtauksien prosenttiosuus tuotelingon syötöstä. Kirjattu prosenttiosuus kuvaa tuotelingon erotussuhdetta.

TAULUKKO 5. Näytteenottopistettä 2 (tuotelingon raskas faasi) vastaavat massavirtaukset ja massavirtauksien prosenttiosuus tuotelingon syötöstä.

Näytepiste 2. pvm	kg/h					%:a lingon syötöstä
	massavirtaus	min.	max.	keskihajonta	virhe	
26.10.2020	1612,80	1566,00	1722,00	34,39	12,42	38,45
30.10.2020	1699,65	738,00	2352,00	40,19	12,55	38,71
2.11.2020	1786,03	1462,00	2030,00	87,23	12,68	39,24
5.11.2020	2001,97	1950,00	2086,00	14,99	13,00	38,57
9.11.2020	1200,00	1162,00	1234,00	8,46	11,80	37,35
12.11.2020	1699,95	1646,00	1738,00	9,93	12,55	37,75
16.11.2020	1500,01	1442,00	1530,00	8,93	12,25	38,32
20.11.2020	1737,16	1666,00	1842,00	49,12	12,61	37,48
KESKIARVO	1654,69	1454,00	1816,75	31,65	12,48	38,27

Taulukkoon 5 kirjattujen tietojen perusteella voidaan todeta, että tuotelingon syötön massavirtauksesta keskimäärin 38,27 m-% kulkee tuotekolonnin syöttösäiliön ja tuotekolonnin syötön massavirtausmittarin FC-1422 kautta tuotekolonnille. Lisäksi prosenttiosuuden keskihajonta tarkastelujaksolla on pieni (0,65 m-%), joten arvoa voidaan pitää luotettavana kuvaamaan tuotelingon erotussuhdetta.

Näytteenottopistettä 3 (tuotelingon kevyt faasi) vastaava massavirtaus määritellään useiden massavirtausmittareiden arvojen summana. Massavirtausten arvot ja keskiarvo on kirjattu taulukkoon 6. Lisäksi taulukkoon 6 on kirjattu näytepistettä 3 vastaavan massavirtauksen prosenttiosuus tuotelingon syötöstä.

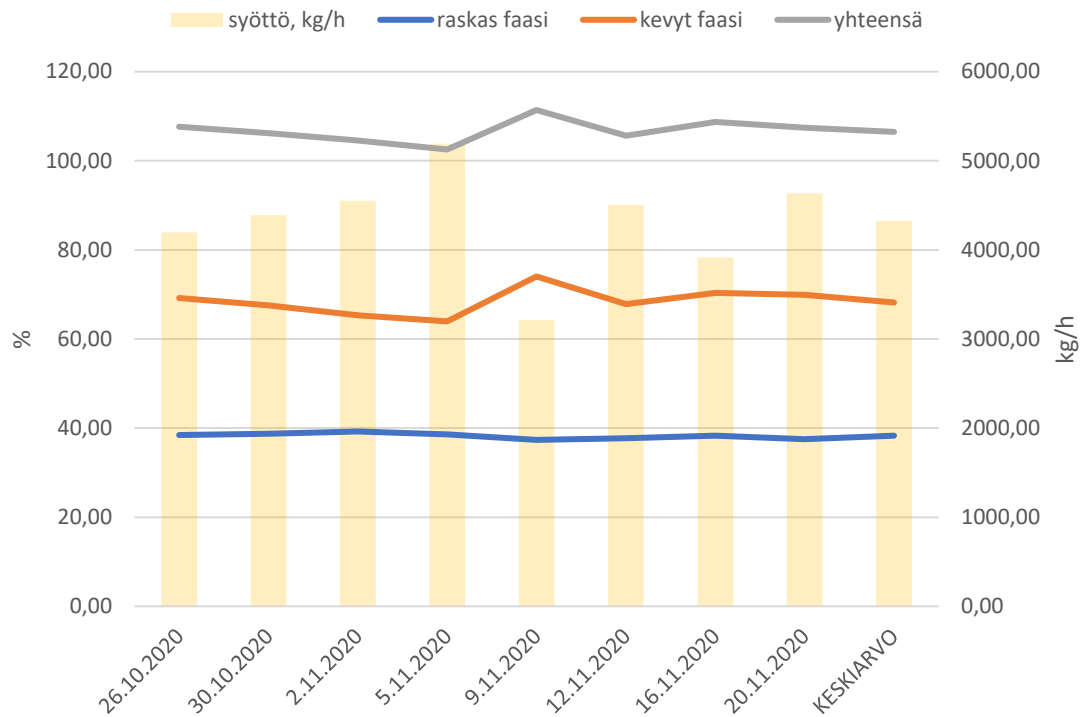
TAULUKKO 6. Näytteenottopistettä 3 (tuotelingon kevyt faasi) vastaavat massavirtaukset ja massavirtauksien prosenttiosuus tuotelingon syötöstä.

Näytepiste 3. pvm	kg/h		%:a lingon syötöstä
	massavirtaus	virhe	
26.10.2020	2900,56	156,75	69,16
30.10.2020	2964,04	156,68	67,51
2.11.2020	2972,44	156,79	65,30
5.11.2020	3319,15	156,66	63,95
9.11.2020	2378,51	156,39	74,03
12.11.2020	3055,43	156,73	67,84
16.11.2020	2754,12	156,68	70,36
20.11.2020	3239,08	156,84	69,89
KESKIARVO	2947,92	156,69	68,18

Taulukkoon 6 kirjattujen tietojen perusteella voidaan todeta, että tuotelingon kevyelle faasille laskettujen massavirtauksien mukaan keskimäärin 68,18 m-% tuotelingon syötön massavirtauksesta poistuu tuotelingolta kevyen faasin mukana. Prosenttiosuuden keskihajonta on kuitenkin tuotelingon kevyen faasin osalta huomattavasti suurempi (3,13 m-%) kuin tuotelingon raskaan faasin suhdeluvun keskihajonta. Lisäksi kevyen ja raskaan faasin massavirtausten prosenttiosuuk-sien summat ovat arvoltaan yli 100 prosenttia tarkoittaen sitä, että tuotelingon raskaan ja kevyen faasin kautta poistuu suurempi massavirtaus kuin mitä tuote-lingolle tulee. Tämä ei tietenkään ole massan säilymislain mukaan mahdollista.

Taulukoiden 5 ja 6 tietojen perusteella voidaan päätellä, ettei tuotelingon raskaan faasin osuus tuotelingon syötöstä ole riippuvainen tuotelingon syötöstä (riippu-vuutta tarkasteltu tekemällä regressioanalyysi tuotelingon syötöstä ja raskaan faasin prosenttiosuudesta syötöstä Excel-ohjelmiston avulla, korrelaatiokerto-i-men arvoksi saatiin 0,19) eli lingon erotussuhde raskaan faasin osalta on vakaa, mutta kevyen faasin osuudella on havaittava lievä riippuvuussuhde tuotelingon syötön kanssa (korrelaatiokerroin 0,80). Tuotelingon syötön kasvattaminen las-kee kevyen faasin massavirtauksen prosenttiosuutta syötöstä. Havainnon perus-teella voidaan arvioida, että näytteenottopisteen 3 (tuotelingon kevyt faasi) las-kemisessa on jätetty huomioimatta jokin massavirta, joka vääristää näytteenotto-pisteen massavirtausta todellista tilannetta suuremmaksi. Tuotelingon kevyen faasin massavirta lasketaan kolmen erillisen massavirtausmittarin osoittamien massavirtauksien summana prosessiöljyn pesusäiliön massavirtaustaseen pe-rusteella.

Tämän opinnäytetyön kohdassa 4.2.1 todetaan, että prosessiöljyn pesusäiliöön tulee tunnettujen ja mitattujen massavirtauksien lisäksi pienempiä massavirtauk-sia, joiden suuruutta ei voida tarkasti määrittää, ja joiden merkitys massavirtaus-taseessa on vähäinen. Kyseiset massavirtaukset aiheuttavat todennäköisesti ha-vaitun riippuvuuden ja selittävät, miksi tuotelingolta poistuvat massavirtaukset ovat laskennallisesti suuruudeltaan suuremmat kuin tuotelingolle tuleva massa-virtaus. Toinen mahdollinen selitys tulokselle on se, että jollakin massavirtausmit-tareista esiintyy systemaattinen virhe mittaustuloksissa. Tätä on kuitenkin vai-keaa todentaa. Tuotelingon faasien suhteellinen osuus tuotelingon syötöstä, osuuksien summa ja tuotelingon syöttö on kuvattu kuvioon 7.

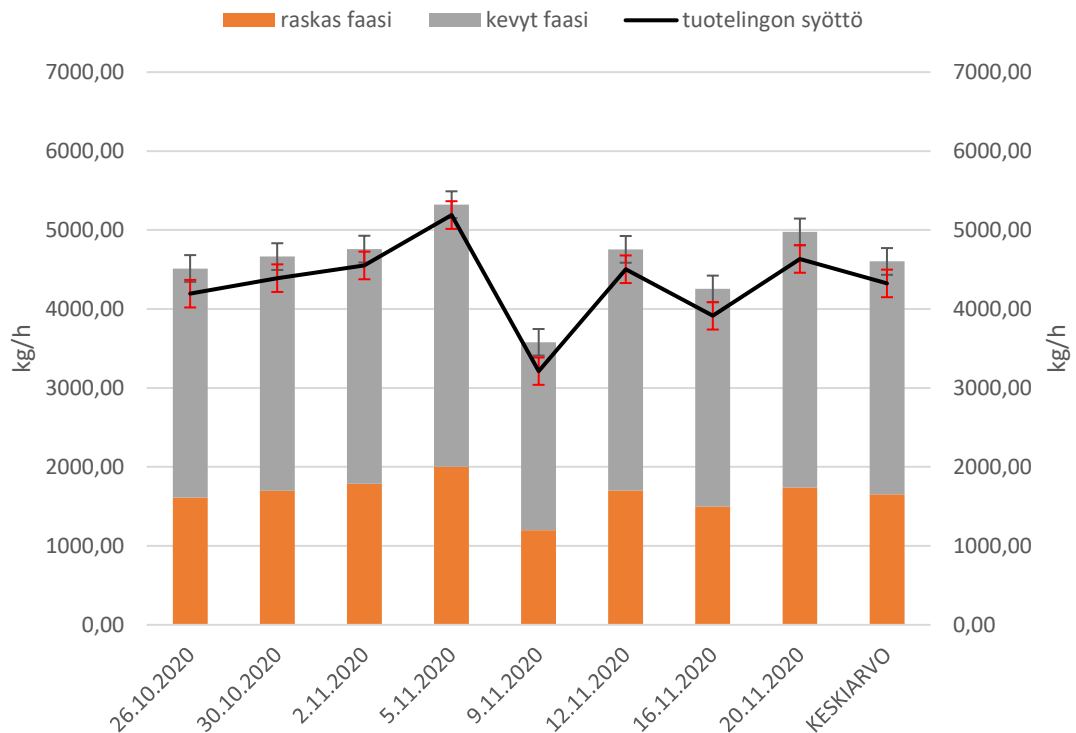


KUVIO 7. Tuotelingon syöttö, tuotelingon faasien prosenttiosuus tuotelingon syötöstä ja faasien prosenttiosuuksien summa.

Kuviosta voi havaita selkeän korrelaation tuotelingon syötön massavirtauksen ja kevyen faasin massavirtauksen prosenttiosuuden tuotelingon massavirtauksesta välillä. Tuotelingon syötön kasvaessa kevyen faasin prosenttiosuus pienenee ja syötön pienentyessä kevyen faasin osuus taas kasvaa. Lisäksi kuviosta nähdään, että faasien prosenttiosuuksien summa seuraa kevyen faasin prosenttiosuutta tuotelingon syötöstä raskaan faasin osuuden pysyessä liki muuttumattomana.

Kuviossa 8 kuvataan tuotelingon massavirtaustasetta. Kuvioon on piirretty tuotelingon raskaan ja kevyen faasin massavirtauksien suuruudet kullakin näytteenotokierroksella sekä massavirtauksien yhteenlaskettu virhearvio. Lisäksi kuvioon on merkattu tuotelingon syötön massavirtaus virhearvioineen. Kuviota tarkastellessa havaitaan, että suuremmilla tuotelingon syötön massavirtauksilla tuotelingon massavirtauksen ja faasien yhteenlasketun massavirtauksen ero on virherajojen sisällä, mutta pienillä tuotelingon syötöillä (9.11.2020) virherajat eivät riitä kattamaan tuotelingon syötön massavirtauksen ja faasien yhteenlaskettujen

massavirtausten erotusta. Havainnon perusteella voidaan todeta, että prosessiöljyn pesusäiliöön tulevat, määrittelemättä jääneet massavirtaukset tulisi ottaa huomioon massavirtaustasetta arvioidessa pienillä tuotelingon syötöillä, mutta kyseisten massavirtausten suuruus on riittävän pieni, jotta niiden aiheuttamat muutokset massavirtauksissa mahtuvat massavirtausten virherajojen sisälle suuremmilla tuotelingon syötöillä.

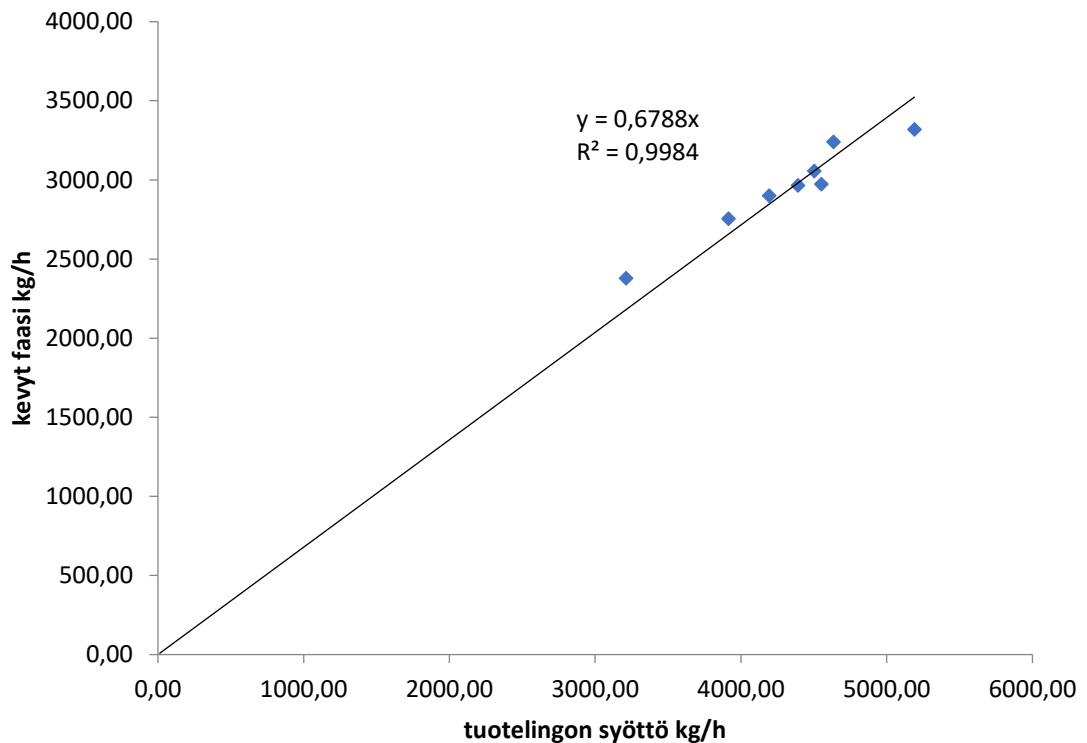


KUVIO 8. Tuotelingon massavirtaustase virhearvioineen.

Tuotelingon massavirtaustaseen määritystä voidaan pitää melko onnistuneena, erityisesti raskaan faasin massavirtaus käyttäytyy odotetusti ja on lähes suoraan verrannollinen tuotelingon syötön massavirtaukseen. Massavirtaustaseessa nähdään systemaattinen virhe, mutta virhe pysyy massavirtaustaseelle määriteltyjen virhearvioiden sisällä lukuun ottamatta 9.11.2020 tehtyä massavirtaustaseen määritystä. Lisäksi havaitun virheen juurisyytä on muodostunut vahva käsitys: virhe syntyy, kun tuotelingon kevyen faasin massavirtausta määritetään. Määritys tehdään prosessiöljyn pesusäiliön massavirtaustaseen perusteella, eikä siinä huomioida kaikkia säiliöön tulevia massavirtauksia. Todellisuudessa tuotelingon kevyen faasin massavirtaus on tässä työssä määriteltyä massavirtausta pienempi. Tuotelingolle tulevan ja tuotelingolta lähtevien massavirtausten suhdetta

voidaan kuitenkin arvioida vielä tarkemmin, jotta tuotelingon todellisesta erotus-
suhteesta ja massavirtauksista voidaan muodostaa parempi käsitys. Samalla py-
ritään arvioimaan määrittelemättä jääneiden prosessiöljyn pesusäiliöön tulevien
massavirtausten suuruutta.

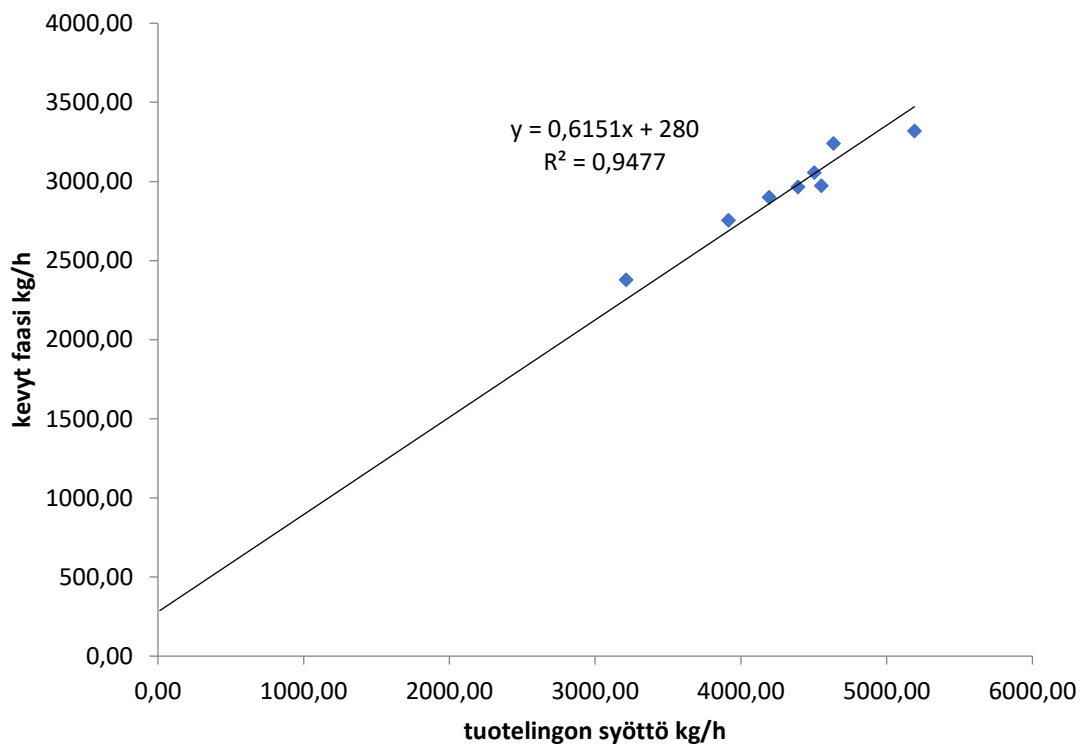
Kun tuotelingon kevyen faasin massavirtausta verrataan tuotelingon syöttöön,
voidaan arvojoukon muodostamalle sarjalle sovittaa kuvaajan origon kautta kul-
keva trendiviiva, jonka kulmakerroin on 0,68. Kulmakerroin kuvaa tuotelingon ke-
vyen faasin suhdetta tuotelingon syöttöön ja on arvoltaan hyvin lähellä edellä
määriteltyä kevyen faasin suhdeluvun keskiarvoa (68,18 m-%). Sovitetun suoran
korrelaatiokerroin arvojoukon suhteen on tässä tapauksessa 0,8069. Kuviossa 9
on esitetty tuotelingon kevyen faasin massavirtaus tuotelingon syötön funktiona.



KUVIO 9. Tuotelingon kevyen faasin massavirtaus tuotelingon syötön massavir-
tauksen suhteen.

Hyvä arvio prosessiöljyn pesusäiliöön tulevista määrittelemättömistä massavir-
tauksista saadaan, kun verrataan tuotelingon faasien massavirtausten summan
ja tuotelingon syötön massavirtauksen arvojen erotusta. Tuotelingolta poistuvien

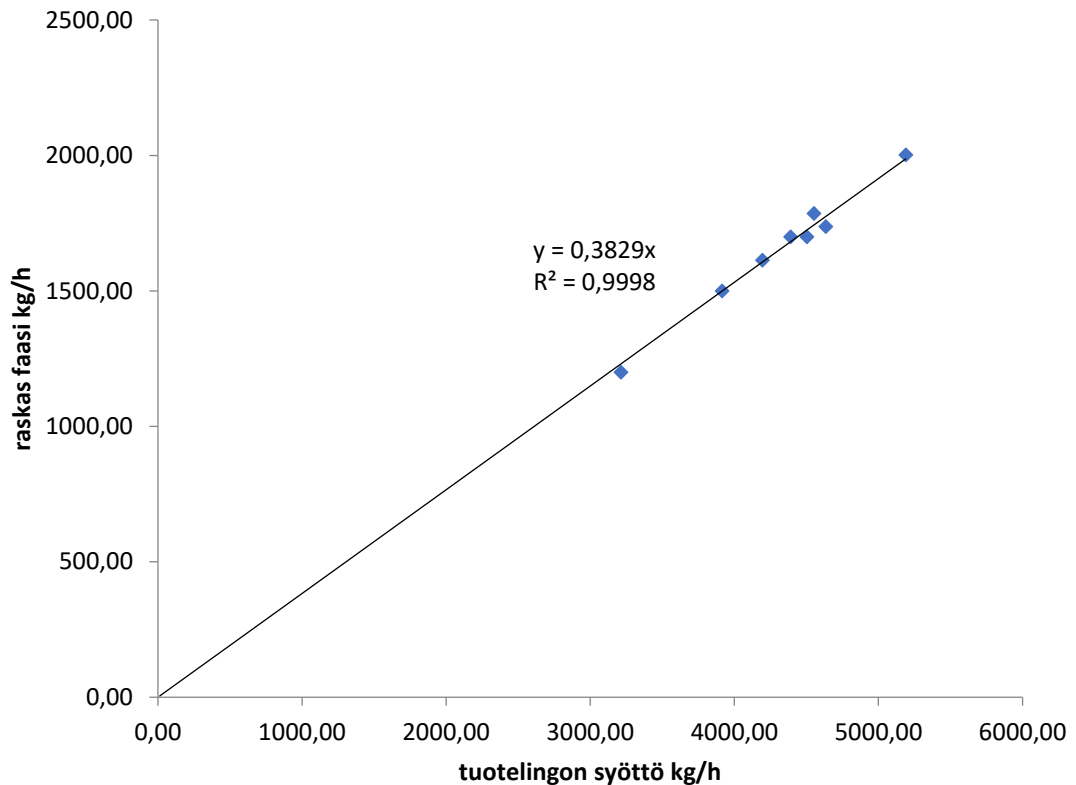
massavirtausten summan ja tuotelingon syötön massavirtauksen erotuksen keskiarvo on 278,62 kg/h, joka pyöristyy kahden merkitsevän numeron tarkkuudella arvoon 280 kg/h. Kun kuvion 9 suora sovitetaan leikkaamaan y-akseli y:n arvossa 280 kg/h, saadaan muodostettua kuvio 10. Kuviossa 10 trendiviivan kulmakertoimeksi saadaan $0,6151 \approx 0,62$ ja korrelaatiokertoimeksi 0,8863. Suoran korrelaatio arvojoukon suhteen on siis parempi kuin kuvion 9 vastaava. Havainto tukee edellä tehtyjä johtopäätöksiä siitä, että tuotelingon kevyen faasin massavirtauksen määrittämisessä on jätetty huomioimatta tuotelingon syötön arvosta riippumaton, kevyen faasin massavirtausta ylöspäin vääristävä määrittelemätön massavirtaus.



KUVIO 10. Tuotelingon kevyen faasin massavirtaus tuotelingon syötön massavirtauksen suhteen, arvopisteiden mukaan sovitettu trendiviiva leikkaa y-akselin pisteessä 280 kg/h.

Kun tuotelingon raskaan faasin massavirtausta tarkastellaan tuotelingon syötön suhteen, saadaan muodostettua kuvion 11 mukainen kuvaaja. Kuvion arvopisteille on sovitettu origon kautta kulkeva trendiviiva. Kuvioista nähdään trendiviivan

kulmakertoimen arvo 0,3829 joka kuvaa raskaan faasin massavirtauksen suhdetta tuotelingon syötön massavirtaukseen ja on lähellä edellä määriteltyä massavirtauksien suhteiden keskiarvoa (38,27 m-%). Suoran korrelaatiokerroin arvojoukon suhteen on 0,9859 eli suora kuvaa hyvin arvojoukon käyttäytymistä.

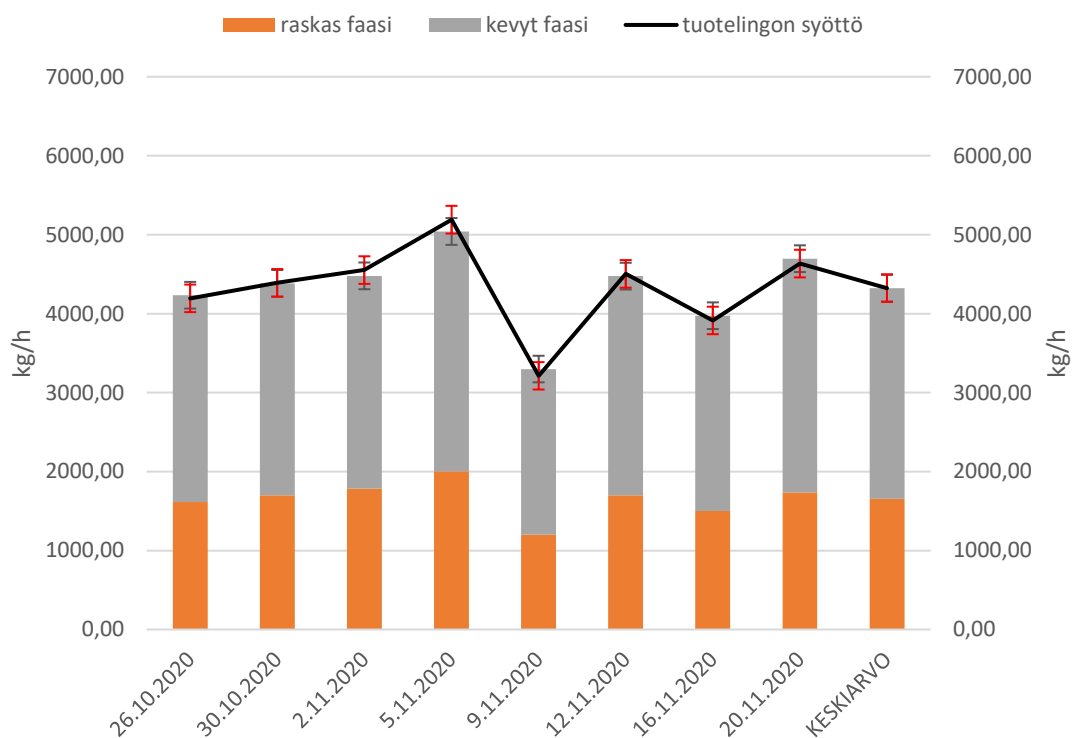


KUVIO 11. Tuotelingon raskaan faasin massavirtaus tuotelingon syötön massavirtauksen suhteen.

Kun kuvioiden 10 ja 11 trendiviivojen kulmakertoimet muutetaan prosenttimuotoon kahden merkitsevän numeron tarkkuudella, saadaan massavirtauksien suhdeluiksi kevyelle faasille 62 m-% ja raskaalle faasille 38 m-%. Suhdelukujen summa on tällöin 100 %, joka vastaa tuotelingon syötön massavirtausta. Näiden suhdelukujen perusteella tuotelingon syötön massavirtauksesta 38 m-% poistuu tuotelingolta tuotekolonnin syöttösäiliöön, 62 m-% prosessiöljyn pesusäiliöön ja tuotelingon erotussuhde on 38/62.

Kuvioiden 10 ja 11 perusteella määritelty tuotelingon erotussuhde kuvaa todennäköisesti tässä työssä määritellyistä arvoista parhaiten tuotelingolle tulevan

massavirtauksen jakautumista, sillä kuvion 8 mukainen massavirtauksien jakautuminen ei ole mahdollinen tilanteessa, jossa tuotelingolle ei tule muita massavirtauksia kuin tuotelingon syöttö. Vaikka erotussuhteen määrittämiseksi joudutaan arvioimaan prosessiöljyn pesusäiliöön tulevia määrittelemättömiä massavirtauksia ilman mitään mittauksiin perustuvaa tietoa, on erotussuhteen käyttäminen työn myöhemmissä vaiheissa tehtävissä määrityksissä mielekkäämpää kuin mittauksiin perustuvien arvojen, joissa on havaittu selkeä, systemaattinen virhe. Kuviossa 12 on esitelty tuotelingon korjattu massavirtaustase, jossa huomioidaan prosessiöljyn pesusäiliöön tuleva määrittelemätön massavirtaus.



KUVIO 12. Tuotelingon korjattu massavirtaustase, jossa huomioitu prosessiöljyn pesusäiliöön tuleva määrittelemätön massavirtaus massavirtauksen arvolla 280 kg/h.

Kuvioon 12 tehdyt massavirtauksen korjaukset on taulukoitu työn myöhemmissä vaiheissa tehtäviä kalsiumtaseen määrityksiä varten. Massavirtauksien korjatut arvot sisältävät taulukot ovat tämän työn liitteenä 1.

5.1.2 Öljylingot

Öljylinkojen massavirtaustaseen määrittely alkaa öljylinkojen syötön eli näytteenottopisteen 4 massavirtauksen määrittämisellä. Massavirtaus määritellään laskeamalla massavirtausmittareiden FI-1473 ja FI-1474 osoittamat massavirtaukset yhteen. Näytteenottopisteen 4 massavirtaukset virhearvioineen näytteenottoa vastaavina ajankohtina sekä massavirtauksien ja virhearvioiden keskiarvot on kirjattu taulukkoon 7.

TAULUKKO 7. Näytteenottopistettä 4 vastaavat massavirtaukset virhearvioineen.

Näytepiste 4. pvm	kg/h	
	massavirtaus	virhe
26.10.2020	3550,39	145,78
30.10.2020	3563,89	145,78
2.11.2020	3622,25	145,81
5.11.2020	3818,90	145,91
9.11.2020	2978,30	145,49
12.11.2020	3655,27	145,83
16.11.2020	3404,03	145,70
20.11.2020	3849,03	145,92
KESKIARVO	3555,26	145,78

Näytteenottojen yhteydessä kirjattiin ylös myös öljylinkojen 1. ja 2. syöttöjen massavirtaukset virhearvioineen. Lisäksi massavirtauksille on laskettu näytteenottoja vastaavien massavirtausten keskiarvo. Massavirtaukset on kirjattu taulukoihin 8 ja 9.

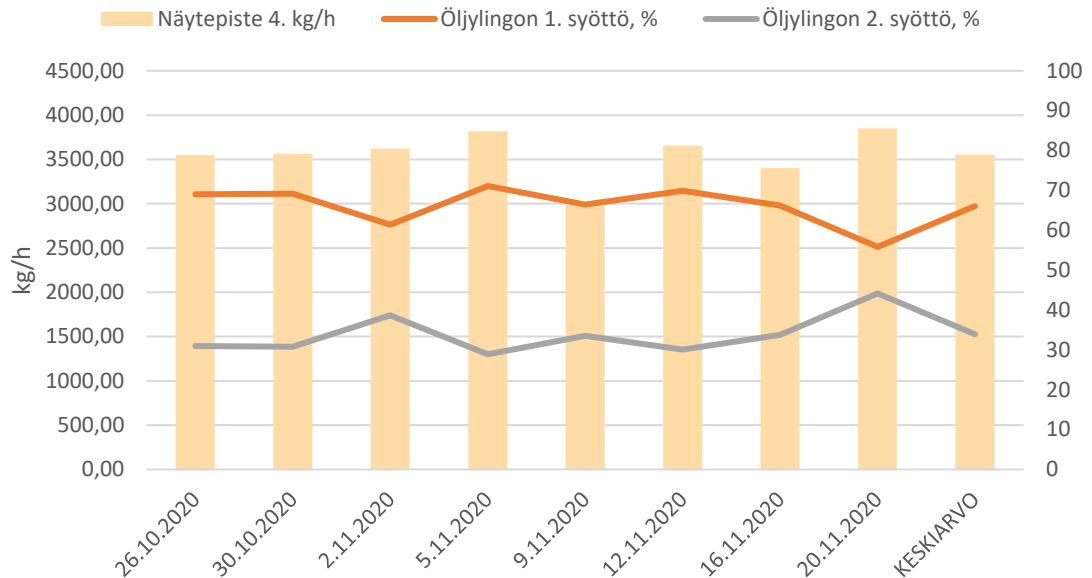
TAULUKKO 8. Öljylinkon 1. syötön massavirtaus virhearvioineen.

Öljylinko 1.	kg/h	
	massavirtaus	virhe
26.10.2020	2451,03	13,23
30.10.2020	2464,87	13,23
2.11.2020	2222,84	13,11
5.11.2020	2715,42	13,36
9.11.2020	1978,49	12,99
12.11.2020	2555,84	13,28
16.11.2020	2254,36	13,13
20.11.2020	2149,39	13,07
KESKIARVO	2349,03	13,17

TAULUKKO 9. Öljylinkon 2. syötön massavirtaus virhearvioineen.

Öljylinko 2.	kg/h	
	massavirtaus	virhe
26.10.2020	1099,36	132,55
30.10.2020	1099,02	132,55
2.11.2020	1399,40	132,70
5.11.2020	1103,48	132,55
9.11.2020	999,81	132,50
12.11.2020	1099,43	132,55
16.11.2020	1149,67	132,57
20.11.2020	1699,65	132,85
KESKIARVO	1206,23	132,60

Öljylinkojen 1. ja 2. syöttöjen suhteellinen osuus näytteenottopisteen 4 massavirtauksesta sekä näytteenottopisteen 4 massavirtauksen arvo on kuvattu kuviossa 13. Kuviota tulkittaessa voidaan todeta, ettei massavirtauksen jakautuminen öljylinkojen välillä liity suoraan öljylingoille tulevan massavirtauksen suuruuteen eli öljylingoille menevien massavirtausien suhde ei ole suoraan verrannollinen öljylingoille menevään kokonaismassavirtaukseen. Tieto on olennainen, sillä näytteenottojen yhteydessä ja tuotannon edustajien kokemusten pohjalta todettiin, ettei öljylinko 2. erota kevyttä ja raskasta faasia parhaalla mahdollisella tavalla, vaan erityisesti raskaan faasin (vesi) seassa on selvästi havaittavia määriä prosessiöljyä. Optimoimalla öljylinkojen syöttöjen suhdetta toisiinsa verrattuna voitaisiin suurempi osa öljylingoille syötettävästä massavirtauksesta syöttää öljylinkolle 1, jonka erotustulos on parempi kuin öljylinkon 2. Tällöin veden mukana takaisin tuotantoprosessiin siirtyvän öljyn määrä jäisi vähäisemmäksi.



KUVIO 13. Näyteenottopisteen 4. massavirtaus ja massavirtauksen suhteellinen jakautuminen öljylingoille 1. ja 2. prosentteina.

Kuvassa 2 on 12.11.2020 otettujen näytepisteitä 5 (öljylingon 1. raskas faasi), 6 (öljylingon 1. kevyt faasi), 7 (öljylingon 2. raskas faasi) ja 8 (öljylingon 2. kevyt faasi) vastaavat näytteet. Kuvasta on selvästi havaittavissa näytepisteistä 5 ja 7 otettujen näytteiden välinen ero, vaikka näytteiden pitäisi öljylinkojen toimiessa normaalisti olla koostumukseltaan samankaltaisia. Näytteen 7 sameus johtuu näytteen seassa olevasta prosessiöljystä. Öljyä on myös erottunut näytepullossa omaksi faasikseen näytteen pinnalle. Ilmiö oli havaittavissa jokaisella näytteenottokierroksella ja se näkyy myös kuvan 1 näytteissä, eli kyseessä ei ole yksittäinen toimintahäiriö öljylingolla 2. Öljylingon 2. erotuskyky on näytteiden perusteella olennaisesti huonompi kuin öljylingon 1. Heikommasta erotuskyvystä johtuen öljylingolta 2. poistuu kiertoliuosta veden mukana prosessivesisäiliöön, jossa kiertoliuos erottuu omaksi faasikseen prosessiveden pinnalle. Lisäksi on mahdollista, että öljylingolta 2. poistuvassa kiertoliuoksessa on korkeampi vesipitoisuus kuin öljylingolla 1, mutta vesipitoisuuden määrittäminen vaatisi erillisiä määrittämiä, joita tässä opinnäytetyössä ei tehdä. Poistuvan kiertoliuoksen vesipitoisuus voitaisiin määrittellä esimerkiksi kuivatuskokeella. Yksikään öljylingon 2. poistuvasta kiertoliuoksesta otetusta näytteistä ei sisältänyt visuaalisesti havaittavia määriä vettä.



KUVA 2. 12.11.2020 otetut näytteet näytteenottopisteistä 5, 6, 7 ja 8.

Näytteenottopisteiden 5, 6, 7 ja 8 massavirtausten perusteella voidaan laskea öljylinkojen 1. ja 2. kevyiden ja raskaiden faasien massavirtausten summat, jotka kuvaavat molempien öljylinkojen kautta poistuvia massavirtauksia. Kevyiden ja raskaiden faasien massavirtausten summat on kirjattu taulukkoon 10.

TAULUKKO 10. Öljylingoilta 1. ja 2. poistuvien kevyiden ja raskaiden faasien massavirtaukset.

kevyt yhteensä	kg/h		%	raskas yhteensä	kg/h		%
	massavirtaus	virhe	:%a syötöstä		massavirtaus	virhe	:%a syötöstä
26.10.2020	2900,56	156,75	81,70	26.10.2020	649,83	45,97	18,30
30.10.2020	2964,04	156,68	83,17	30.10.2020	599,85	43,13	16,83
2.11.2020	2972,44	156,79	82,06	2.11.2020	649,81	42,01	17,94
5.11.2020	3319,15	156,66	86,91	5.11.2020	499,75	36,43	13,09
9.11.2020	2378,51	156,39	79,86	9.11.2020	599,79	48,11	20,14
12.11.2020	3055,43	156,73	83,59	12.11.2020	599,84	42,63	16,41
16.11.2020	2754,12	156,68	80,91	16.11.2020	649,91	46,19	19,09
20.11.2020	3239,08	156,84	84,15	20.11.2020	609,95	36,26	15,85
KESKIARVO	2947,92	156,69	82,79	KESKIARVO	607,34	42,59	17,21

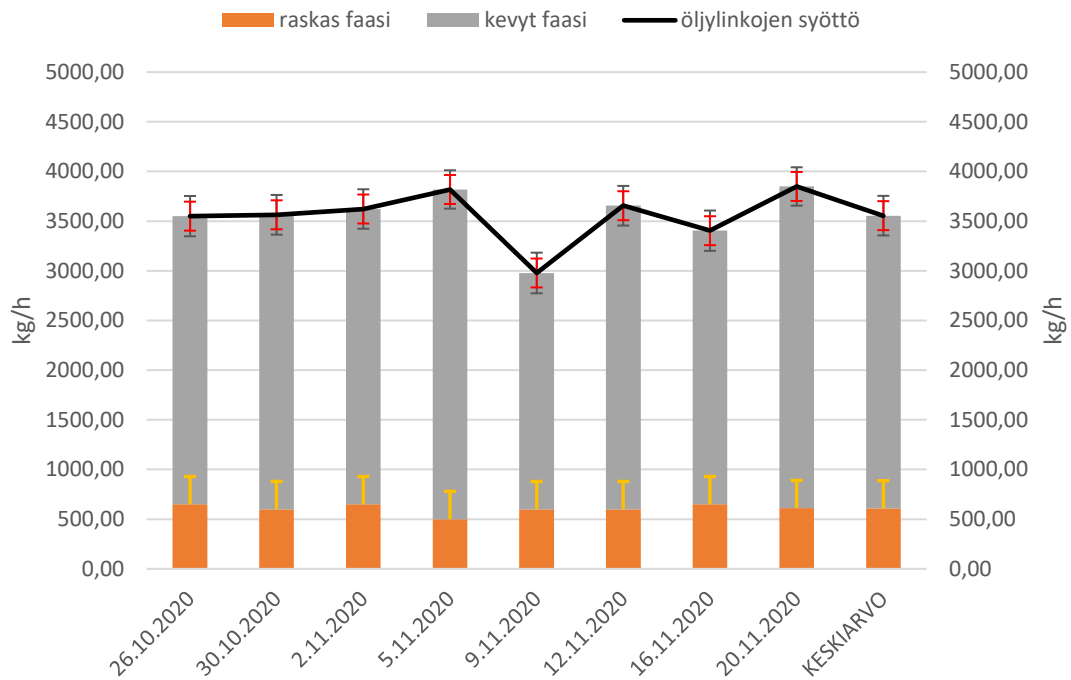
Taulukosta 10. voidaan havaita, että keskimäärin 82,79 m-% öljylinkojen syötöstä poistuu kevyen faasin mukana. Poistuvan faasin suhteellisen osuuden keskihajonta on kuitenkin melko suuri, 2,19 m-%. Vastaavasti öljylinkojen syötön massavirtauksesta keskimäärin 17,21 m-% poistuu raskaan faasin mukana. Raskaan faasin suhteellisen osuuden öljylinkojen syötön massavirrasta keskihajonta on sama 2,19 m-% kuin kevyen faasin mukana poistuvan massavirtauksen suhteellisen osuuden keskihajonta.

Koska öljylinkojen kevyiden faasien massavirtauksien laskemisessa on hyödynnetty samoja tietoja kuin tuotelingon kevyen faasin massavirtauksen laskemisessa (öljylingoilta poistuvan prosessiöljyn massavirtausten summa on sama kuin tuotelingolta poistuvan prosessiöljyn massavirtaus), saattaa öljylinkojen faasien massavirtauksissa esiintyä sama systemaattinen virhe kuin tuotelingon massavirtaustaseen määrittelyssä. Virhe on suurimmillaan sama kuin tuotelingolla (≈ 280 kg/h), mutta virheen suuruuteen vaikuttaa merkittävästi kyseisen virheen aiheuttavan massavirtauksen koostumus.

Mikäli määrittelemätön massavirtaus koostuu pelkästään prosessiöljystä, systemaattisen virheen arvoksi jää nolla, sillä kyseinen määrittelemätön massavirtaus on massavirtausten laskentatavasta johtuen sisältynyt öljylinkojen kevyen faasin massavirtaukseen. Jos kyseinen massavirtaus koostuu pelkästään vedestä, se aiheuttaisi öljylinkojen massavirtaustaseen vääristymistä siten, että öljylingoilta poistuvan kevyen faasin (prosessiöljy) massavirtauksen arvoksi saataisiin määrittelemättömän massavirtauksen arvon verran liian suuri massavirtaus ja vastaavasti raskaan faasin (vesi) massavirtaukseksi määrittelemättömän massavirtauksen arvon verran liian pieni massavirtaus. Todellisuudessa öljynpesusäiliöön tuleva määrittelemätön massavirtaus koostuu sekä vedestä että prosessiöljystä eikä faasien tarkkaa suhdetta voida tietää. Lisäksi massavirtauksen koostumus todennäköisesti vaihtelee runsaasti.

Kuvio 14 kuvaa öljylinkojen 1. ja 2. massavirtaustasetta virhearvioineen. Lisäksi kuvioon 14 on merkattu oransseilla virhearvio-palkeilla prosessiöljyn pesusäiliöön tulevan määrittelemättömän massavirtauksen aiheuttaman massavirtaustaseen

vaikutus tilanteessa, jossa prosessiöljyn pesusäiliöön tulevan määrittelemättömän massavirtauksen arvo on 280 kg/h ja massavirtaus koostuu vain vedestä. Raskaan faasin osuus massavirtauksesta voi siis kyseisessä tilanteessa olla suurimmillaan virhearvion osoittama arvo. Vastaavasti kevyen faasin massavirtaus olisi tilanteessa saman verran pienempi, eli massavirtauksien summa säilyisi samana.



KUVIO 14. Öljylinkojen 1. ja 2. massavirtaustase virhearvioineen. Kuvioon on merkattu oransseilla virhepalkeilla prosessiöljyn pesusäiliöön tulevan määrittelemättömän massavirtauksen vaikutus massavirtaustaseeseen tilanteessa, jossa määrittelemätön massavirtaus on arvoltaan 280 kg/h ja koostuu vedestä.

Taulukon 10 ja kuvion 14 mukaan tilanteessa, jossa prosessiöljyn pesusäiliöön tulevaa määrittelemätöntä massavirtausta ei huomioida tai kyseinen massavirtaus koostuu prosessiöljystä, öljylinkojen syöttöliuoksesta 82,79 m-% poistuu kevyen faasin (prosessiöljy) mukana ja 17,21 m-% raskaan faasin (vesi) mukana. Öljylinkojen erotussuhteeksi tulisi näillä arvoilla kahden merkitsevän numeron tarkkuudella 17/83.

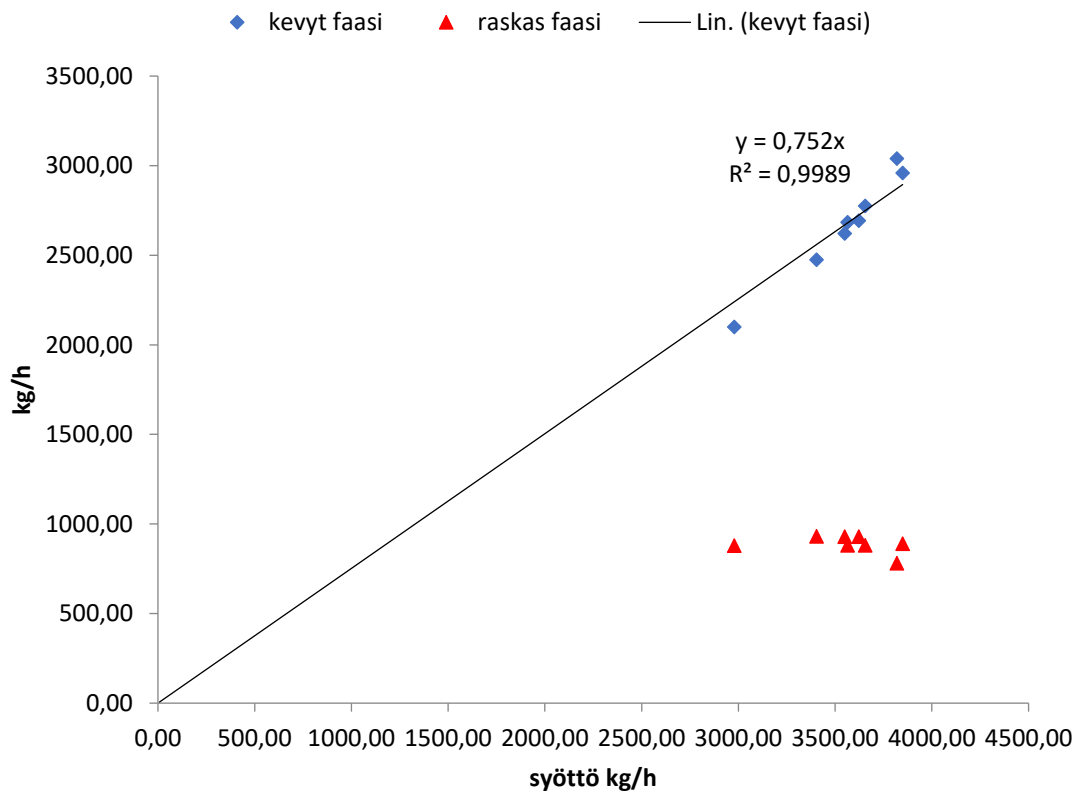
Kun öljylinkojen erotussuhdetta tarkastellaan tilanteessa, jossa prosessiöljyn pesusäiliöön tuleva määrittelemätön massavirtaus koostuu vedestä ja on suuruudeltaan 280 kg/h, muuttuu myös öljylinkojen erotussuhde. Tässä tilanteessa keskimäärin 74,87 m-% öljylingoille tulevasta massavirtauksesta poistuu öljylingoilta kevyen faasin mukana ja 25,13 m-% raskaan faasin mukana. Öljylinkojen erotussuhteeksi tulisi siis tässä tilanteessa kahden merkitsevän numeron tarkkuudella 25/75.

Edellä mainitut erotussuhteet antavat viitekehyksen siitä, millä alueella öljylinkojen todellinen erotussuhde on. Se, jakautuuko öljylinkojen syöttö lingoilla keskimäärin suhteen 17/83 vai suhteen 25/75 mukaan, riippuu täysin prosessiöljyn pesusäiliöön tulevan määrittelemättömän massavirtauksen koostumuksesta. Massavirtauksen lähtöpisteestä johtuen todennäköistä on, että massavirtaus koostuu pääosin vedestä, mutta sitäkin mahdollisuutta, että massavirtaus olisi satunnaisesti koostumukseltaan pelkkää öljyä, ei voida täysin sulkea pois. Määrittelemättömän massavirtauksen koostumuksesta riippumatta linkojen erotussuhde, eli lingoille syötettävä massavirtaus, koostuu pääosin prosessiöljystä, jonka osuus syötöstä on alimmillaan 75 m-%. Prosessiöljyn osuus on melko suuri öljylinkojen toimintaa ajatellen ja saattaa olla osasyö öljylingolla 2. havaittuun faasin sekoittumiseen lingo raskaan faasin (vesi) puolella.

Öljylinkojen erotussuhteen ja massavirtaustaseen määrittämisessä lisävaikeuksia tuottaa se, ettei öljylingoille syötettävän massavirtauksen koostumusta säädetä automaattisesti. Lingoille tuleva syöttöliuos tulee prosessiöljyn pesusäiliöstä, jonne tulevan prosessiöljyn määrä on suoraan verrannollinen tuotelingon syötön massavirtaukseen. Pesusäiliöön tulevan veden määrä taas määrittyy prosessia ohjaavan operaattorin valinnan perusteella. Pesusäiliöön syötettävän veden määrän asetusarvo on tämän opinnäytetyön määritysten aikana ollut välillä 500-650 kg/h. Tämä johtaa tilanteeseen, jossa tuotelingon syötön kasvaessa öljylingoille syötettävän syöttöliuoksen öljy/vesi-suhde muuttuu, ellei muutosta kompensoida muuttamalla prosessiöljyn pesusäiliöön syötettävän veden määrää käsin.

Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että öljylingoilta poistuvan prosessiöljyn ja öljylinkojen syöttöjen massavirtaukset ovat lineaarisesti riippuvaisia toisistaan,

mutta lingoilta poistuvan veden määrän määrittelee prosessiöljyn pesusäiliöön syötettävän veden asetusarvo, jolla ei ole riippuvuus-suhdetta öljylinkojen syötön kanssa. Koska veden massavirtaus syöttöliuoksessa ei muutu syöttöliuoksen massavirtauksen muuttuessa, muuttuu öljylingoille syötettävän liuoksen koostumus ja samalla öljylinkojen erotussuhde. Raskaan ja kevyen faasin massavirtauksen suhdetta öljylinkojen syötön massavirtaukseen on havainnollistettu kuviossa 15. Kuvio esittää tilannetta, jossa prosessiöljyn pesusäiliöön tuleva määrittelemätön massavirtaus on suuruudeltaan 280 kg/h ja koostuu vedestä.



KUVIO 15. Öljylinkojen kevyen ja raskaan faasin massavirtaukset öljylinkojen syötön massavirtauksen suhteen. Kuvioon on sovitettu kevyen faasin massavirtausta kuvaava trendiviiva.

Koska öljylinkojen erotussuhde vaihtelee runsaasti, on kalsiumtaseen määrittämisessä parasta laskea kutakin näytteenottoa vastaava öljylinkojen erotussuhde erikseen. Erotussuhde lasketaan faasien massavirtauksien arvoilla, joissa prosessiöljyn pesusäiliöön tuleva määrittelemätön massavirtaus oletetaan koostu-

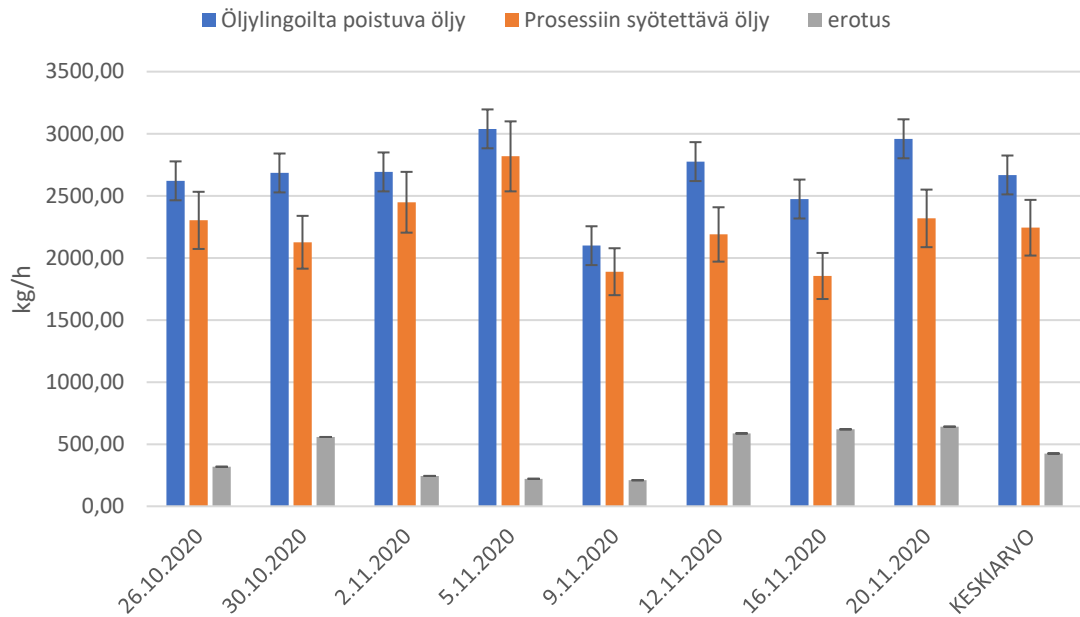
mukseltaan vedeksi ja suuruudeltaan arvoksi 280 kg/h. Lisäksi faasien massavirtaukset korjataan vastaamaan kuvailtua tilannetta, sillä se edustaa tietojen perusteella öljylinkojen massavirtauksien suuruutta paremmin kuin muut vaihtoehdot, joissa prosessiöljyn pesusäiliöön tulevan määritlemättömän massavirtauksen suuruus tai koostumus on erilainen. Kalsiumtaseen laskennassa hyödynnettävät faasien suhteet öljylinkojen syöttöliuoksessa on esitelty taulukossa 11.

TAULUKKO 11. Öljylinkon faasien massavirtaus ja massavirtauksien suhteellinen osuus öljylinkojen syötöstä tilanteessa, jossa massavirtauksien laskennassa prosessiöljyn pesusäiliöön on arvioitu tulevan 280 kg/h massavirtaus joka koostuu vedestä. Vrt. taulukko 10.

kevyt yhteensä	kg/h		%:a syötöstä	raskas yhteensä	kg/h		%:a syötöstä
	massavirtaus	virhe			massavirtaus	virhe	
26.10.2020	2620,56	156,75	73,81	26.10.2020	929,83	45,97	26,19
30.10.2020	2684,04	156,68	75,31	30.10.2020	879,85	43,13	24,69
2.11.2020	2692,44	156,79	74,33	2.11.2020	929,81	42,01	25,67
5.11.2020	3039,15	156,66	79,58	5.11.2020	779,75	36,43	20,42
9.11.2020	2098,51	156,39	70,46	9.11.2020	879,79	48,11	29,54
12.11.2020	2775,43	156,73	75,93	12.11.2020	879,84	42,63	24,07
16.11.2020	2474,12	156,68	72,68	16.11.2020	929,91	46,19	27,32
20.11.2020	2959,08	156,84	76,88	20.11.2020	889,95	36,26	23,12
KESKIARVO	2667,92	156,69	74,87	KESKIARVO	887,34	42,59	25,13

5.1.3 SBH-tuotanto

Natriumboorihydridin massavirtaustaseen määrittämisessä lähtökohtana on, että kiertoliuoksen (prosessiöljy) massavirtaus on tasapainossa eli natriumboorihydridin tuotantoprosessiin tulee ja sieltä poistuu samansuuruiset kiertoliuoksen massavirtaukset. Käytännössä tilannetta voidaan tarkistella vertailemalla näytepisteen 9 (prosessiin syötettävä kiertoliuos) massavirtausta näytepisteiden 6. ja 8. (öljylinkojen 1. ja 2. kevyt faasi) massavirtauksiin. Massavirtaukset ja niiden erotus on kuvattu kuviossa 16.



KUVIO 16. Prosessiin syötettävän ja prosessista poistuvan kiertoliuoksen massavirtaukset virhearvioineen sekä massavirtausten erotus.

Kuviosta 16 nähdään, etteivät prosessiin tulevan ja prosessista poistuvat massavirtaukset ole samansuuruiset, vaan prosessista poistuvan kiertoliuoksen massavirtaus on mittauksen mukaan suurempi kuin prosessiin syötettävän kiertoliuoksen. Öljylingoilta poistuva massavirtaus on kaikissa mittauksissa määritetty suuremmaksi kuin prosessiin syötettävän kiertoliuoksen massavirtaus. Massavirtausten erotus ei regressioanalyysin perusteella kuitenkaan ole riippuvainen öljylingoilta poistuvasta massavirtauksesta, sillä erotuksen ja poistuvan massavirtauksen välinen korrelaatiokerroin on lähellä nollaa (0,055). Massan säilymislain mukaisesti tämä ei ole mahdollista, ellei kiertoliuosta poistuta prosessista. Kiertoliuoksen määrä prosessissa on ollut massavirtausten määrittämisen ajan vakio, eikä kiertoliuosta ole havaittu prosessin ulkopuolella.

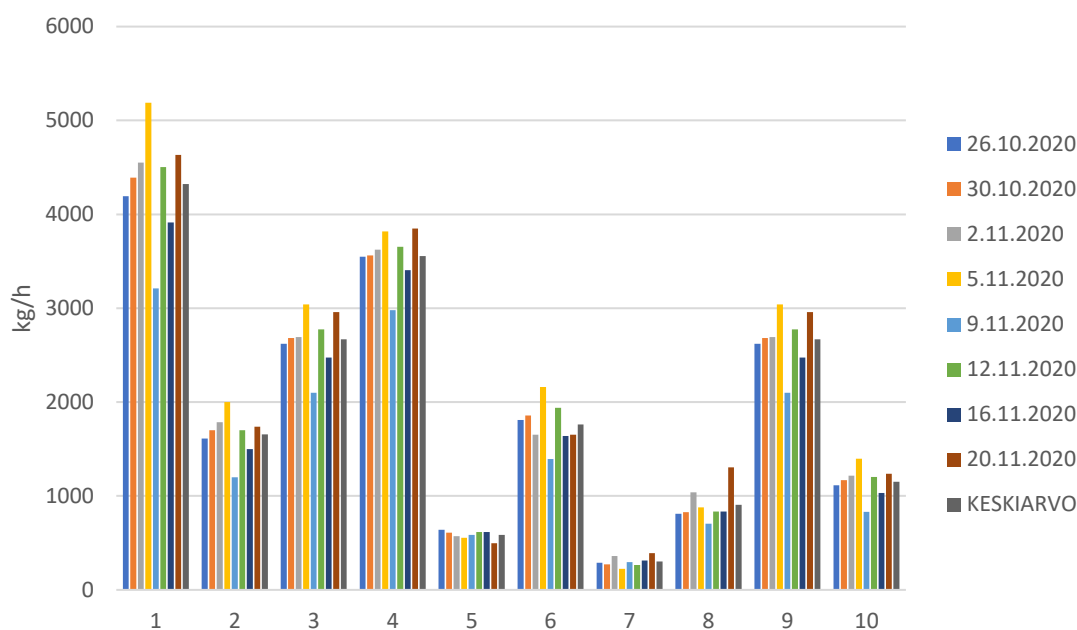
Havaintojen perusteella voidaan arvioida, että prosessiin syötettävän kiertoliuoksen massavirtauksen määrittäminen on epäonnistunut. Massavirtauksen määrittäminen tehtiin prosessin tilasta riippuen joko pinnanmittauksen LI-1251A tai massavirtausmittauksen FI-1245 perusteella. Kiertoliuos syötetään prosessiin kuitenkin panoksittain, joten määritellyn massavirtauksen arvo voi muuttua huomattavasti riippuen siitä, miten pitkä viipymäaika kiertoliuoksella on prosessissa tai miten pa-

nosten ajo osuu prosessiin. Tarkastelujakson pidentäminen parantaisi massavirtausmäärityksen tarkkuutta, mutta prosessin luonteesta johtuen tuotanto ei toimi tasanopeudella vaan tuotannon jatkuvatoimisissa osissa tuotantovauhdin muutokset voivat olla suuria, varsinkin pidemmällä tarkastelujaksolla. Näiden muutosten vaikutus näkyisi epätarkkuutena massavirtaustaseen määrittämisessä. Voidaan arvioida, että parhaiten prosessiin syötettävän kiertoliuoksen massavirtaa saadaan kuvattua prosessista poistuvan kiertoliuoksen massavirtauksena. Prosessista poistuvaa massavirtausta käyttämällä myös suora vertailu massavirtauksista otettujen näytteiden kalsiumpitoisuuksista on mielekkäämpää.

Edellä käsitellyjen massavirtausten lisäksi tässä työssä määriteltiin vesireaktoriin syötettävän prosessiveden massavirtaus. Vesireaktoriin syötettävän massavirtauksen arvot sekä muita näytteenottopisteitä vastaavat massavirtaukset on kirjattu taulukkoon 12 sekä esitelty kuviossa 17 keskiarvoineen.

TAULUKKO 12. Näytteenottopisteitä vastaavat massavirtaukset. Massavirtausten arvot korjattu vastaamaan parasta arviota näytepisteen massavirtauksesta kilogrammaa tunnissa tarkkuudella.

Näytteen ottopiste:	massavirtaus kg/h									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
26.10.2020	4194	1613	2621	3550	642	1809	288	811	2621	1113
30.10.2020	4391	1700	2684	3564	609	1856	271	828	2684	1169
2.11.2020	4552	1786	2692	3622	571	1652	359	1040	2692	1216
5.11.2020	5190	2002	3039	3819	554	2161	225	878	3039	1398
9.11.2020	3213	1200	2099	2978	584	1394	295	704	2099	832
12.11.2020	4504	1700	2775	3655	615	1941	265	835	2775	1201
16.11.2020	3914	1500	2474	3404	616	1639	314	836	2474	1033
20.11.2020	4634	1737	2959	3849	497	1652	393	1307	2959	1238
KESKIARVO	4324	1655	2668	3555	586	1763	301	905	2668	1150



KUVIO 17. Näytteenottopisteitä vastaavat massavirtaukset.

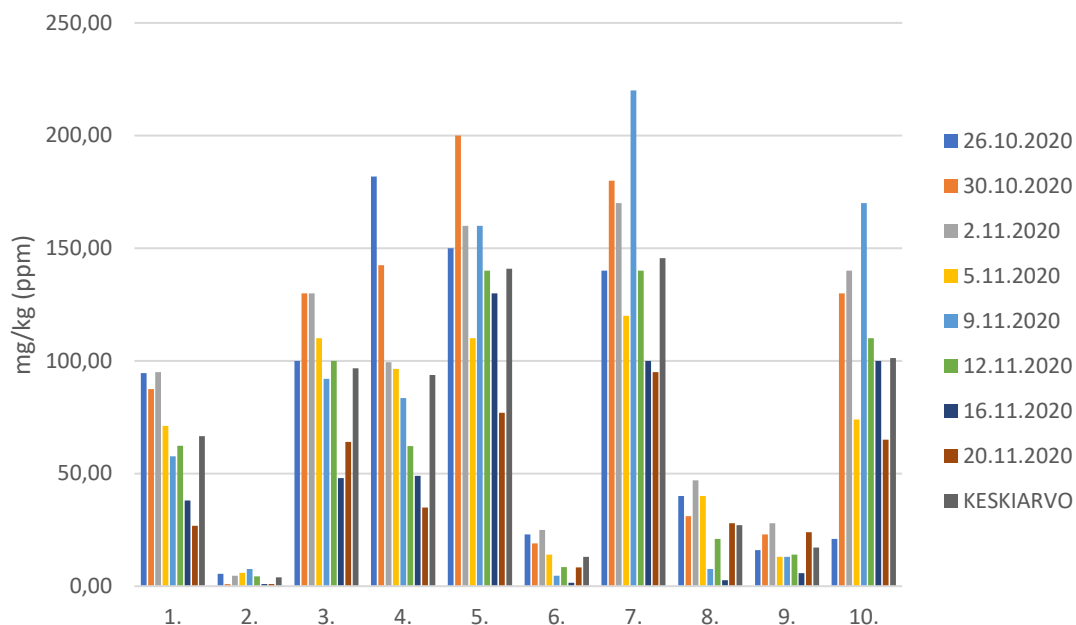
5.2 Kalsiumpitoisuus

Tuotannosta otettujen näytteiden kalsiumpitoisuus määritettiin Kemiran Espoon Research and Development Centerissä. Kalsiumpitoisuuksien virhearvio on 20 prosenttia mittaustuloksesta. Näytteenottopisteitä vastaavat kalsiumpitoisuudet on kirjattu taulukkoon 13. Näytepisteiden 1 ja 4 kalsiumpitoisuudet on laskettu näytteiden eri faasien kalsiumpitoisuuksien painotettuna keskiarvona siten, että näytepisteellä 1 faasien suhdelukuna on ollut 38/62 (kevyt/raskas faasi) ja näytepisteellä 4 taulukossa 11 esitetyt näytteenottoa vastaavat suhdeluvut.

TAULUKKO 13. näytteiden kalsiumpitoisuudet.

Näytteen ottopiste:	kalsiumpitoisuus mg/kg (ppm)									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
26.10.2020	94,52	5,50	100,00	181,80	150,00	23,00	140,00	40,00	16,00	21,00
30.10.2020	87,52	1,00	130,00	142,50	200,00	19,00	180,00	31,00	23,00	130,00
2.11.2020	95,01	4,60	130,00	99,40	160,00	25,00	170,00	47,00	28,00	140,00
5.11.2020	71,09	5,90	110,00	96,40	110,00	14,00	120,00	40,00	13,00	74,00
9.11.2020	57,62	7,60	92,00	83,50	160,00	4,60	220,00	7,60	13,00	170,00
12.11.2020	62,32	4,30	100,00	62,20	140,00	8,50	140,00	21,00	14,00	110,00
16.11.2020	37,97	1,00	48,00	48,97	130,00	1,50	100,00	2,60	5,80	100,00
20.11.2020	26,84	1,00	64,00	34,84	77,00	8,30	95,00	28,00	24,00	65,00
KESKIARVO	66,61	3,86	96,75	93,70	140,88	12,99	145,63	27,15	17,10	101,25

Taulukon 13 tiedot on koottu myös kuvioon 18. Kuviossa 18 kutakin näytteenottopistettä ja näytteenottokertaa vastaavien näytteiden kalsiumpitoisuus on esitetty pylväänä. Lisäksi kuviossa on esitetty jokaisen näytteenottopisteen näytteiden kalsiumpitoisuuksien keskiarvo.



KUVIO 18. Näytteiden kalsiumpitoisuudet. Kalsiumpitoisuuksien virhearvio on 20 % kalsiumpitoisuuden arvosta.

Kuviossa 18 on selvästi havaittavissa, ettei kalsiumin pitoisuus prosessin eri osissa ole vakio, vaan kalsiumpitoisuuksissa on suurtakin vaihtelua näytteenottoajankohdasta riippuen. Tulosten valossa vaikuttaa siltä, että kalsiumin pitoisuus tuotannossa laskee koko näytteenottojakson ajan. Kalsiumpitoisuuksien lasku näkyy erityisen selvästi näytteenottopisteiden 1 ja 4 (tuotelingon syöttö, öljylinkojen syöttö) pitoisuuksissa, eli kyseessä ei ole vain yksittäistä näytteenottopistettä koskeva ilmiö. Natriumboorihydridin tuotantoprosessissa ei ole näytteenottojakson aikana havaittu mitään yksittäistä muuttujaa tai syytä, joka selittäisi kalsiumpitoisuuksien laskun näytteissä.

Kuviosta 18 voidaan myös havaita, että tuotelingolla raskaan faasin kalsiumpitoisuus on hyvin pieni ja vastaavasti kevyen faasin kalsiumpitoisuus on suurempi

kuin tuotelingon syötön kalsiumpitoisuus. Kalsiumia siis siirtyy tuotelingolla raskaasta faasista kevyeen faasiin, eli kalsium jää pääosin tuotannossa kiertävään kiertoliuokseen. Kiertoliuoksessa oleva kalsium näkyy myös öljylinkojen syötön näytteessä (Näytepiste 4). Öljylingoilta poistuvissa massavirtauksissa raskaan eli vesifaasien kalsiumpitoisuudet ovat huomattavasti korkeampia kuin kevyen faasin vastaavat pitoisuudet. Pitoisuuksien perusteella voidaan todeta, että öljynpesusäiliössä pesusäiliöön tulevassa kiertoliuoksessa oleva kalsium saadaan melko hyvin siirtymään kiertoliuoksen pesussa käytettävään veteen.

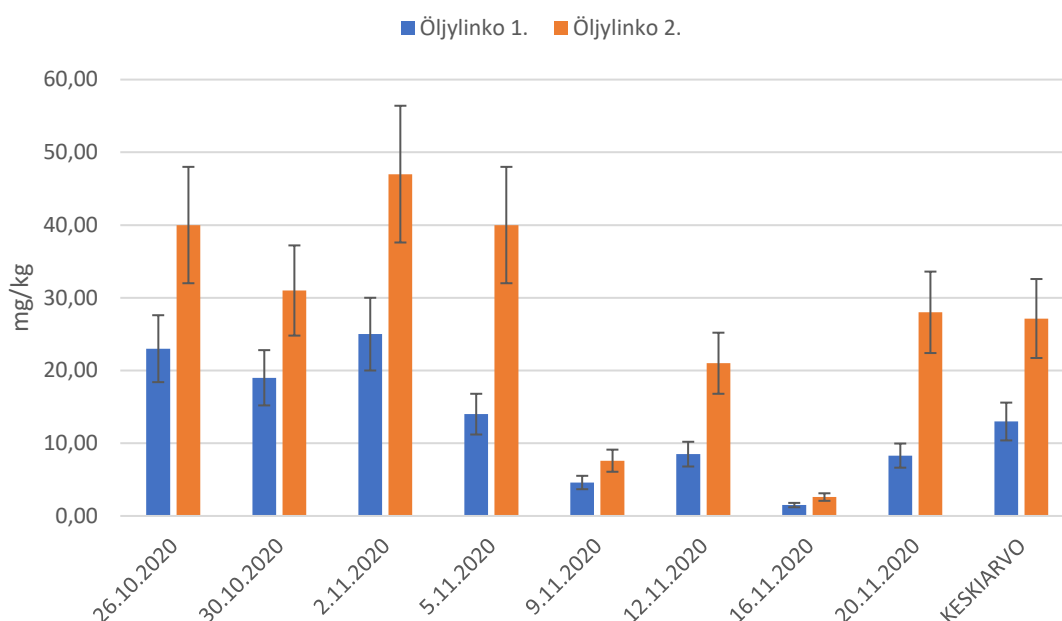
Prosessiin syötettävän kiertoliuoksen (Näytepiste 9) kalsiumpitoisuus on keskiarvoltaan näytepisteiden 6 ja 8 välillä. Arvon perusteella ei voida tehdä merkittäviä johtopäätöksiä kalsiumin kertymisestä prosessiöljyn varastosäiliöön.

Lisäksi huomionarvoista on se, että vesireaktoriin syötettävässä prosessivedessä veden kalsiumpitoisuus on melko korkea ja vaihtelee paljon. Prosessiveden mukana syötetään pitoisuuksien perusteella välillä vettä, jossa on runsaasti epäpuhauksia. Havaintojen perusteella voidaan arvioida, että prosessiveden mukana kulkeutuva kalsium siirtyy tuotelingolla tuotelingon kevyeen eli öljyfaasiin ja palaa kiertoliuoksen mukana prosessiöljyn käsittelyyn öljylingoilla.

Tulosten perusteella kalsiumpitoisuudet prosessissa ovat hyvin matalia. Korkein kalsiumpitoisuus on öljylingoilta poistuvissa vesissä, mutta kyseisissäkin näytteissä pitoisuus on keskimäärin alle 150 milligrammaa kilogrammaa näytettä kohden. Kiertoliuoksessa kalsiumin pitoisuudet ovat vielä matalampia. Tuotelingolta poistuvassa kiertoliuoksessa kalsiumia on keskimäärin 96,75 milligrammaa kilogrammassa näytettä. Prosessiöljyn käsittelystä poistuvassa kiertoliuoksessa öljylingolla 1. näytteissä on keskimäärin 12,99 milligrammaa kalsiumia kilogrammaa näytettä kohden ja öljylingolla 2. vastaavasti 27,15 milligrammaa kalsiumia kilogrammassa näytettä. Prosessiin syötettävässä kiertoliuoksessa on keskimäärin 17,10 milligrammaa kalsiumia kilogrammassa näytettä.

Kalsiumin pitoisuus kiertoliuoksessa laskee merkittävästi prosessiöljyn käsittelyssä. Öljylingoilta poistuvan kiertoliuoksen kalsiumpitoisuuden perusteella öljylinko 1. poistaa kiertoliuoksesta kalsiumia tehokkaammin kuin öljylinko 2, jolta poistuvassa kiertoliuoksessa on huomattavasti korkeammat kalsiumpitoisuudet

kuin öljylingolla 1. Öljylingoilta poistuvan kiertoliuoksen kalsiumpitoisuuksia on vertailtu kuviossa 19. Öljylingoilta poistuvan veden kalsiumpitoisuuksissa ei ole havaittavaa eroa öljylinkojen välillä, joten kiertoliuoksessa havaittujen pitoisuuksien erotus selittyy joko öljylinkojen kyvyllä erottaa kiintoainesta tai kyvyllä erottaa syötettävän liuoksen faasit toisistaan. Aiemmin tehdyt havainnot öljylingon 2. erotuskyvystä tukevat nyt tehtyjä havaintoja öljylingolta 2. poistuvan kiertoliuoksen korkeammasta kalsiumpitoisuudesta. Öljylingon alentunut erotuskyky näkyy myös sen kyvyssä poistaa kalsiumia prosessista.



KUVIO 19. Kalsiumpitoisuus öljylingoilta 1. ja 2. poistuvassa kiertoliuoksessa. Pitoisuuksien virhearvio on 20 % määritellystä pitoisuudesta.

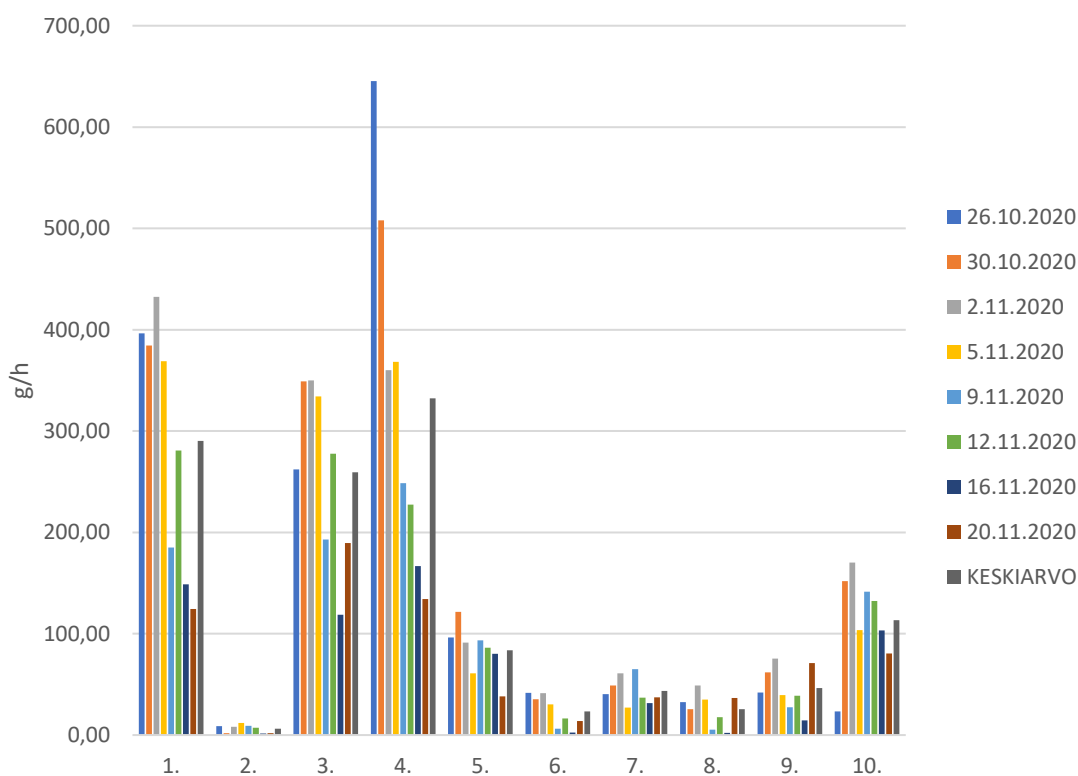
5.3 Kalsiumtase

SBH-tuotannon kalsiumtaseen arvioimiseksi näytteenottopisteitä vastaavat kalsiumin massavirtaukset laskettiin näytteenottopisteille määritellyjä massavirtauksia ja kalsiumpitoisuuksia hyödyntäen kaavan 6 mukaisesti. Näytepisteille 1 ja 4 kalsiumin massavirtaus määriteltiin linkojen erotussuhteiden perusteella syöttöliuoksen faasien kalsiumpitoisuuksien ja faasien massavirtausten painotettujen keskiarvojen avulla. Näytteenottopisteitä vastaavat kalsiumin massavirtaukset on kirjattu taulukkoon 14. Kalsiumin massavirtauksia vastaavat virhearviot on kirjattu liitteeseen 1.

TAULUKKO 14. Näytteenottopisteitä vastaavat kalsiumin massavirtaukset.

Näytteen ottopiste:	kalsiumin massavirtaus g/h									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
26.10.2020	396,44	8,87	262,06	645,46	96,29	41,61	40,31	32,46	41,93	23,37
30.10.2020	384,29	1,70	348,92	507,85	121,71	35,27	48,84	25,66	61,73	151,99
2.11.2020	432,49	8,22	350,02	360,05	91,29	41,31	61,07	48,89	75,39	170,18
5.11.2020	368,95	11,81	334,31	368,14	60,99	30,25	27,04	35,13	39,51	103,43
9.11.2020	185,13	9,12	193,06	248,69	93,51	6,41	64,98	5,35	27,28	141,52
12.11.2020	280,67	7,31	277,54	227,36	86,13	16,50	37,05	17,53	38,86	132,16
16.11.2020	148,63	1,50	118,76	166,70	80,06	2,46	31,41	2,17	14,35	103,28
20.11.2020	124,38	1,74	189,38	134,09	38,27	13,72	37,33	36,59	71,02	80,50
KESKIARVO	290,12	6,28	259,26	332,29	83,53	23,44	43,50	25,47	46,26	113,30

Taulukon 14 tietojen perusteella muodostettiin kuvio 20. Kalsiumin massavirtauksien virhearviot on kirjattu taulukoihin, jotka ovat liitteenä 1.



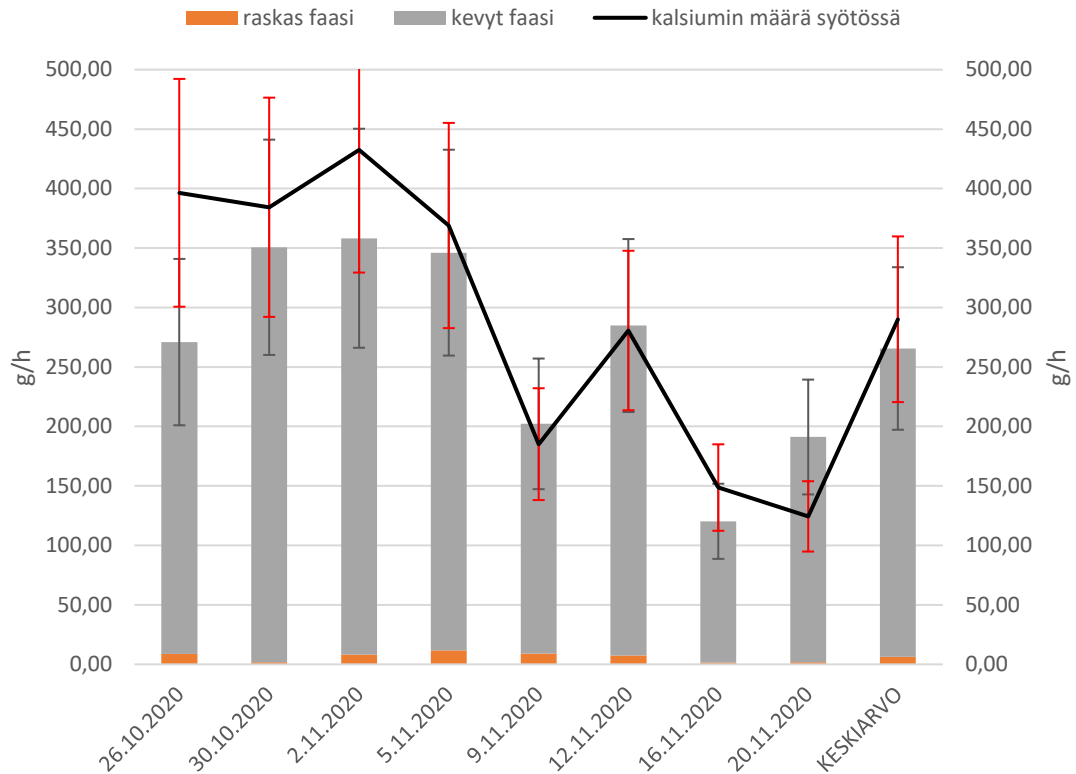
KUVIO 20. Näytteenottopisteitä vastaavat kalsiumin massavirtaukset.

Taulukon 14 ja kuvion 20 tiedoista nähdään, että kalsiumin massavirtaus prosessissa laskee tarkastelun aikana merkittävästi. Massavirtauksen pieneneminen johtuu suoraan näytteiden kalsiumpitoisuuden laskusta tarkasteltavalla ajanjaksolla. Kun pitoisuuksia verrataan tuotelingon syötön massavirtaukseen, voidaan havaita, ettei tuotelingon syötön suuruudella ole havaittavaa suoraa vaikutusta prosessissa kiertävien liuosten kalsiumpitoisuuteen tutkimuksen aikana. Sitä, vaikuttaisiko tuotelingon syötön suuruus prosessissa kiertävien liuosten kalsiumpitoisuuteen jos tuotelingolle syötettävän liuoksen kalsiumpitoisuus olisi vakio, on kerättyjen tietojen perusteella vaikea arvioida.

5.3.1 Tuotelinko

Tuotelingolle tulevan kalsiumin massavirtaus on suurimmillaan 2.11.2020 430 ± 100 grammaa tunnissa ja pienimmillään 20.11.2020 120 ± 30 grammaa tunnissa. Kalsiumin massavirtauksen keskiarvo näytejakson aikana oli 290 ± 70 grammaa tunnissa. Kalsiumpitoisuuksien laskusta johtuen myös kalsiumin massavirtaus tuotelingolla on laskenut opinnäytetyössä tarkastellun seurantajakson aikana.

Tuotelingolla syöttöliuos erotellaan kahdeksi erilliseksi faasiksi sekä kiintoaineksi. Kalsium erottuu lähes täysin kevyeen, kiertoliuoksesta koostuvaan faasiin. Kevyen faasin mukana tuotelingolta poistuu keskimäärin 260 ± 70 grammaa kalsiumia tunnissa. Mittausten mukaan raskaan faasin mukana tuotannosta poistuu keskimäärin huomattavasti vähemmän kalsiumia, $6,3 \pm 1,3$ grammaa tunnissa. Erityisesti kevyessä faasissa olevan kalsiumin massavirtauksen nähdään olevan suoraan riippuvainen tuotelingon syötössä olevan kalsiumin massavirtauksesta. Tulosten perusteella voidaan myös arvioida, ettei tuotelinko erota kalsiumia kiintoaineksi, vaan kaikki tuotelingolle tuleva kalsium poistuu tuotelingolta poistuvien nestefaasien mukana. Tuotelingolle määritellyt kalsiumin massavirtaukset on esitelty kuviossa 21.



KUVIO 21. Kalsiumin massavirtaustase tuotelingolla.

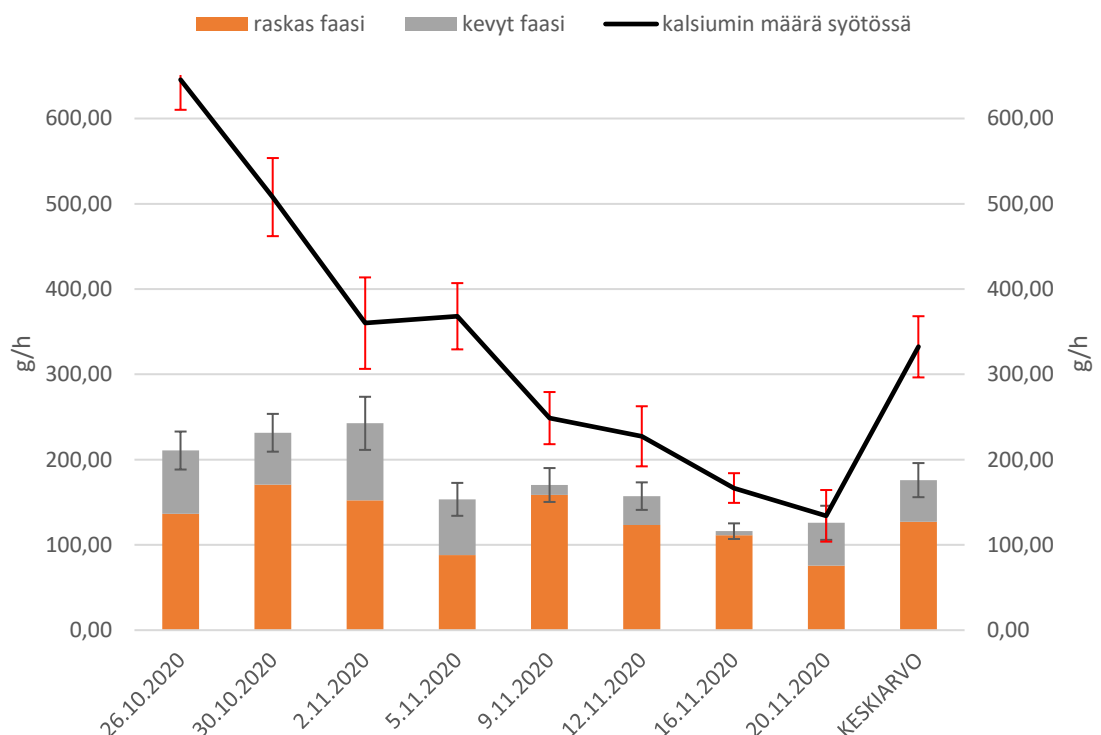
Se, ettei kalsiumia poistu kiintoaineeseen tuotelingolla merkittäviä määriä oli odotettavissa. Tuotelingolta poistuva kiintoaine syötetään takaisin tuotelingolle tuotelingon syöttösäiliön kautta, eli tuotelingon kalsiumtase ei muutu merkittävästi, vaikka osa kalsiumista kiertäisikin kiintoaineen mukana. Keskimäärin vain 2 prosenttia tuotelingolle tulevasta kalsiumista poistuu tuotelingolta raskaan tuotefaan mukana. Loppu kalsiumista jää kiertoliuokseen ja se joudutaan käsittelemään öljylingoilla.

5.3.2 Öljylingot

Öljylingoille syötettävän liuoksen mukana tulevan kalsiumin massavirtaus oli tutkittavalla ajanjaksolla keskimäärin 330 ± 80 grammaa tunnissa. Suurimmillaan kalsiumin massavirtaus oli 26.10.2020 650 ± 160 grammaa tunnissa ja pienimmillään 20.11.2020 130 ± 30 grammaa tunnissa. Öljylingoille syötettävässä liuoksessa olevan kalsiumin massavirtaus on pääosin suurempi kuin tuotelingolta poistuvan kevyessä faasissa olevan kalsiumin massavirtaus, poissulkien

12.11.2020 ja 20.11.2020 määritellyt kalsiumin massavirtaukset. Ero on suurimmillaan 380 grammaa tunnissa 20.10.2020 erotuksen keskiarvon ollessa tarkastelujakson aikana 70 grammaa tunnissa. Kalsiumin massavirtauksissa oleva ero selittyy todennäköisesti öljynpesusäiliöön tulevien määrittelemättömien massavirtausten kalsiumpitoisuudella.

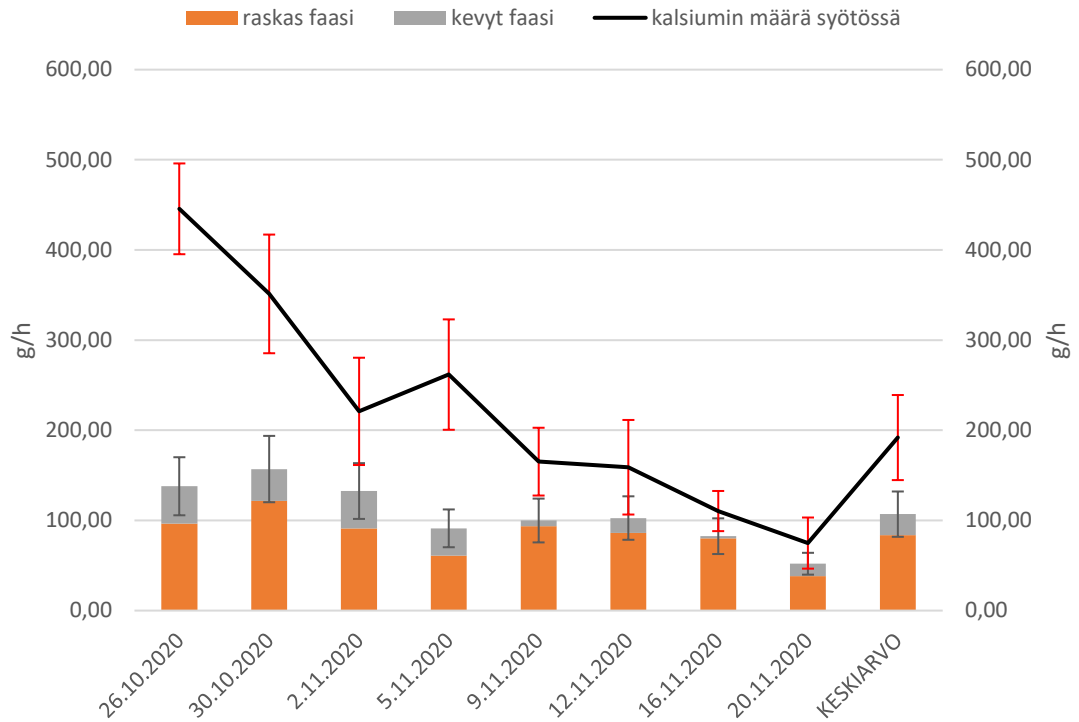
Öljylingoilta poistuvassa raskaassa vesifaasissa kalsiumin massavirtaus oli keskimäärin 130 ± 30 grammaa tunnissa, massavirtauksen ollessa suurimmillaan 30.10.2020 170 ± 40 grammaa tunnissa ja pienimmillään 20.11.2020 76 ± 18 grammaa tunnissa. Kevyen öljyfaasin mukana lingoilta poistui keskimäärin 49 ± 14 grammaa kalsiumia tunnissa, kalsiumin massavirtauksen ollessa suurimmillaan 2.11.2020 90 ± 20 grammaa tunnissa ja pienimmillään 16.11.2020 $4,6 \pm 1,3$ grammaa tunnissa. Kalsiumin massavirtausta öljylingoilla on kuvattu kuviossa 22.



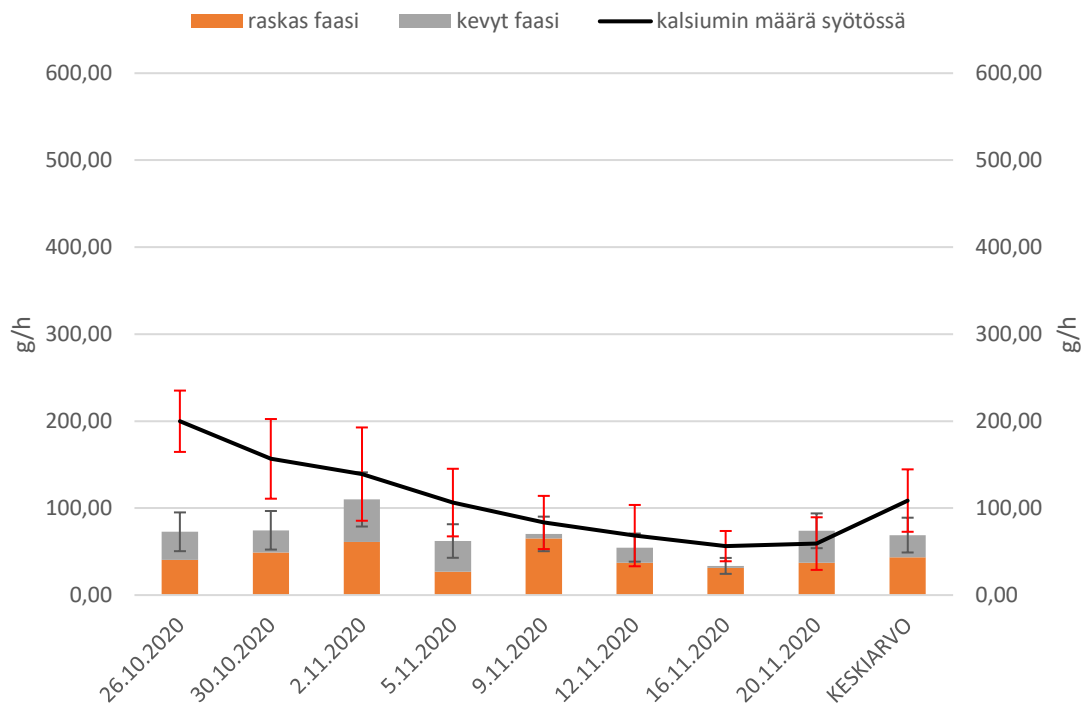
KUVIO 22. Kalsiumin massavirtaustase öljylingoilla. Kalsiumin massavirtauksen öljylinkojen kevyessä ja raskaassa faasissa sekä kalsiumin massavirtauksen öljylinkojen syötössä välinen erotus kuvaa kiintoaineeseen erottuvan kalsiumin massavirtausta.

Öljylingoilta nestefaaseissa poistuvan kalsiumin massavirtaus on yhteensä keskimäärin 180 ± 40 grammaa tunnissa. Tämä tarkoittaa sitä, että öljylingot erottavat kalsiumia kiintoaineeseen keskimäärin 150 grammaa tunnissa. Kiintoaineeseen erottuvan kalsiumin määrä on kuitenkin suuresti riippuvainen öljylingoille syötettävän liuoksen kalsiumpitoisuudesta. Suurimmillaan kiintoaineeseen erottuvan kalsiumin massavirtaus oli kokeen alkaessa 26.10.2020, jolloin massavirtauksen arvoksi saadaan 430 grammaa tunnissa ja pienimmillään kokeen päättyessä 20.11.2020, jolloin kiintoaineeseen erottuvan kalsiumin massavirtauksen arvoksi saatiin 8 grammaa tunnissa. Vertailuarvoja vastaavat kalsiumin massavirtaukset öljylinkojen syötössä olivat 650 ± 160 grammaa tunnissa ja 130 ± 30 grammaa tunnissa.

Öljylinkojen kokonaistaseen lisäksi kalsiumtase määriteltiin öljylingoille 1. ja 2. erikseen. Öljylingolta 1. poistuvan kevyen öljyfaasin mukana kulki keskimäärin 23 ± 5 grammaa kalsiumia tunnissa, kun vastaava luku öljylingolla 2. oli 25 ± 8 grammaa kalsiumia tunnissa. Öljylingolle 1. syötettävän liuoksen määrä liuoksen määrä oli kuitenkin keskimäärin lähes kaksinkertainen verrattuna öljylinkoon 2, eli mikäli öljylingolle 2. syötettäisiin sama määrä liuosta kuin öljylingolle 1, olisi öljylingolla 2. kevyeen öljyfaasiin jäävän kalsiumin massavirtaus huomattavasti suurempi. Tämä johtuu öljylingolta 2. poistuvan kiertoliuoksen suuremmasta kalsiumpitoisuudesta. Koska öljylingoilta poistuvien raskaiden vesifaasien kalsiumpitoisuudet ovat lähes samat, täytyy kevyiden faasien kalsiumpitoisuuksien selittyä öljylinkojen erilaisella kyvyllä erottaa kiintoainesta tai kevyen faasin sekaan päässeellä raskaan faasin aineksella. Öljylinkojen 1. ja 2. kalsiumtasetta on kuvattu kuvioissa 23 ja 24.



KUVIO 23. Kalsiumin massavirtaustase öljylingolla 1. Kalsiumin massavirtaus kevyessä ja raskaassa faasissa sekä kalsiumin massavirtaus öljylingon syötössä välinen erotus kuvaa kiintoaineeseen erottuvan kalsiumin massavirtausta.



KUVIO 24. Kalsiumin massavirtaustase öljylingolla 2. Kalsiumin massavirtaus kevyessä ja raskaassa faasissa sekä kalsiumin massavirtaus öljylingon syötössä välinen erotus kuvaa kiintoaineeseen erottuvan kalsiumin massavirtausta.

Öljylingoilta poistuvien nestefaasien kalsiumpitoisuus laskee hieman, kun öljylin-goille syötettävän liuoksen kalsiumpitoisuus laskee. Korkeammilla syöttöliuoksen kalsiumpitoisuuksilla öljylingot pystyvät kuitenkin erottamaan kalsiumia tehokkaasti kiintoaineksi, eikä kiertoliuoksen mukana prosessiin palaavan kalsiumin massavirtaus nouse samassa suhteessa kuin öljylinkojen syöttöliuoksessa olevan kalsiumin massavirtaus. Öljylinkojen kykyä erottaa kalsiumia prosessista voidaan havaintojen pohjalta pitää erityisesti öljylingon 1. osalta melko hyvänä.

Öljylingon 2. kyky erottaa kalsiumia kiertoliuoksesta on huomattavasti heikompi kuin öljylingon 1. Öljylingolta 2. poistuvan kiertoliuoksen kalsiumpitoisuus on yli kaksinkertainen verrattuna öljylingolta 1. poistuvaan kiertoliuokseen. Lisäksi öljy-linko 2. ei erota syöttöliuosta täysin kahdeksi erilliseksi nestefaasiksi. Heikko erotuskyky näkyy erityisesti raskaan faasin puolelta otetuissa näytteissä, joissa kaikissa on selvästi havaittava näyteastiassa erottuva kerrostuma kiertoliuosta.

5.3.3 SBH-tuotanto

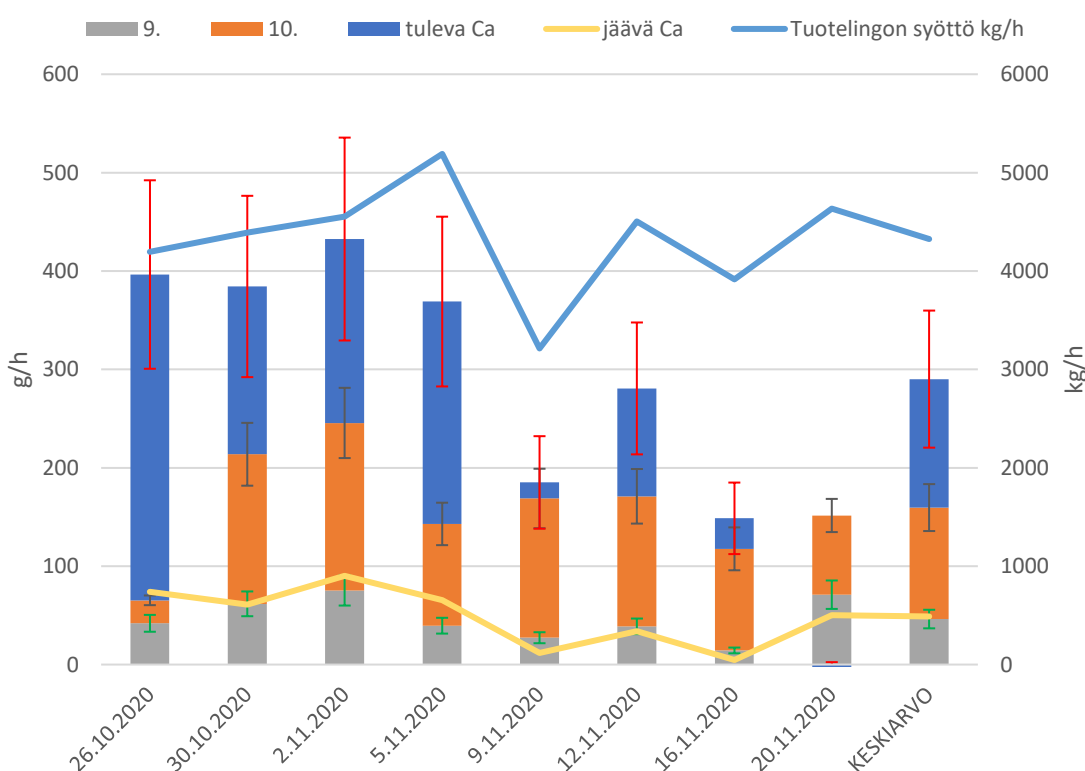
Koko natriumboorihydridiliuoksen tuotantoprosessin kalsiumtaseen määrittämiseksi täytyy prosessiin syötettävien, prosessissa kiertävien ja prosessista poistuvien ainevirtojen sisältämän kalsiumin massavirtaus tuntea. Tuotelingon syötössä olevan kalsiumin massavirtaus antaa hyvän kuvan tuotantoprosessista erotusprosessiin tulevan kalsiumin määrästä. Tuotelingon syötön ainevirta sisältää myös tuotantoprosessiin syötetyn kiertoliuoksen sekä vesireaktoriin syötetyn prosessiveden sisältämän kalsiumin. Kun tuotelingon syötössä määritelty kalsiumin massavirtaus sekä prosessiin syötettävän kiertoliuoksen ja vesireaktoriin syötettävän veden sisältämän kalsiumin pitoisuus ja massavirtaus tunnetaan, voidaan prosessin ulkopuolelta tulevan kalsiumin massavirtausta arvioida.

Prosessin ulkopuolelta tulevan kalsiumin massavirtauksen arvioimiseksi laske-taan tuotelingon syötössä olevan kalsiumin (näytepiste 1) ja prosessiin kiertoliu-oksen mukana tulevan (näytepiste 9) sekä vesireaktoriin prosessiveden mukana tulevan (näytepiste 10) kalsiumin massavirtausten erotus. Massavirtausten väli-set erotukset on esitelty taulukossa 15.

TAULUKKO 15. Prosessin ulkopuolelta tulevan kalsiumin massavirtaus.

pvm.	26.10.	30.10.	2.11.	5.11.	9.11.	12.11.	16.11.	20.11.	KESKIARVO
g/h	331,14	170,56	186,92	226,01	16,33	109,65	31,01	-27,13	130,56

Taulukosta 15 havaitaan, että tuotantoprosessin ulkopuolelta tulevan kalsiumin massavirtaus vaihtelee merkittävästi havaintojakson aikana. Suurimmillaan prosessin ulkopuolelta tulevan kalsiumin massavirtaukseksi saadaan yli 300 ± 100 grammaa kalsiumia tunnissa 26.10.2020, kun taas pienimmillään vastaava massavirtausten erotus on -30 ± 30 grammaa kalsiumia tunnissa 20.11.2020. Prosessin ulkopuolelta tulevan kalsiumin massavirtauksen keskiarvoksi määriteltiin 130 ± 70 grammaa tunnissa. Kuviossa 25 tuotelingon syötössä kulkevan kalsiumin massavirtaus on jaettu osatekijöikseen. Harmaa osuus pylväistä kuvaa kiertoliuoksessa kulkevaa kalsiumia, oranssi prosessivedessä ja sininen prosessin ulkopuolelta tulevaa kalsiumia. Lisäksi kuvioon on merkattu näytteenoton ajankohtaa vastaava tuotelingon syöttö ja öljylingoilta kiertoliuoksessa prosessiin jäävän kalsiumin massavirtaus.



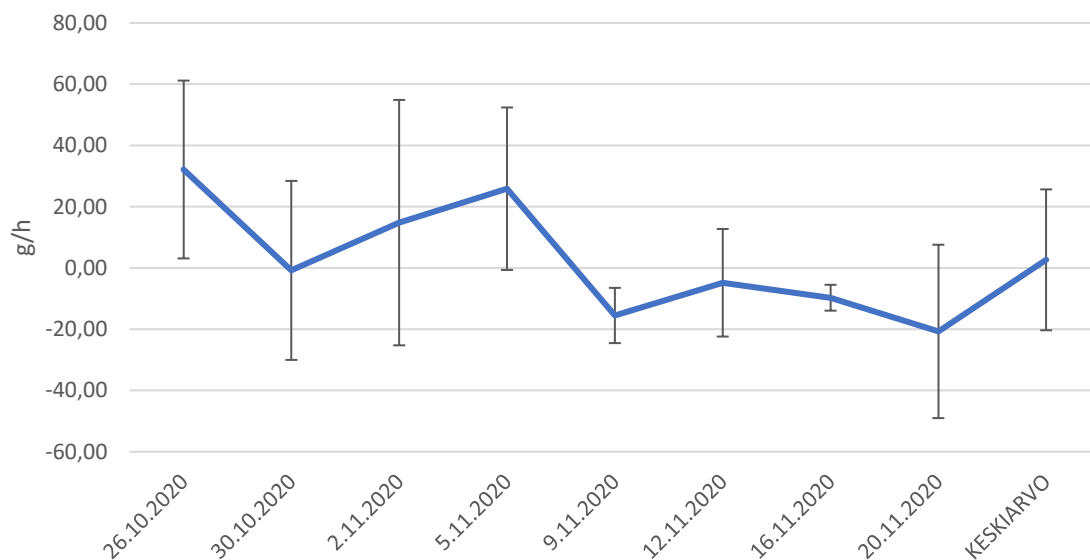
KUVIO 25. Kalsiumin massavirtaus tuotelingon syötössä, prosessiin jäävän kalsiumin massavirtaus sekä tuotelingon syötön massavirtaus. Tuotelingolle tulevan kalsiumin massavirtauksen pylväisiin on merkitty myös kalsiumin massavirtauksen osatekijät.

Kuviosta 25 nähdään, että kalsiumin massavirtaus tuotannossa vaihtelee runsaasti havaintojakson aikana. Massavirtauksen osatekijöistä erityisesti prosessin ulkopuolelta tulevan kalsiumin massavirtauksessa on havaittavissa suuria muutoksia. Havainnon perusteella voidaan arvioida, että joko prosessiin syötettävien raaka-aineiden laatu vaihtelee kalsiumpitoisuuden osalta tai kalsiumin kertymisessä tuotelinkoa edeltäviin prosessin vaiheisiin on suuria eroja. Kumpaakaan vaihtoehtoa ei tässä työssä tehtyjen havaintojen pohjalta voida sulkea pois. Prosessilaitteiden kokoonpanossa tehtiin muutoksia 3.11.2020, jolloin poissa ajosta ollut prosessilaitte otettiin takaisin käyttöön. Laitteen käyttöönotto ei kuitenkaan vaikuta suoraan vaikuttaneen kalsiumtaseeseen tuotannossa, sillä 5.11.2020 otetuissa näytteissä kalsiumin massavirtaus on ollut vertailukelpoinen ennen 3.11.2020 otettujen näytteiden kanssa. Poissa käytöstä olleen prosessilaitteen käyttöönoton seurauksena tuotantoprosessissa havaittiin prosessihäiriöitä ensimmäisen kerran 7.11.2020, jonka jälkeen prosessihäiriöitä havaittiin tuotantoprosessissa 18.11.2020 asti, jolloin prosessilaitteen ajoparametrejä muokattiin. Ajoparametrien tai prosessilaitteen käytön vaikutusta kalsiumtaseeseen on kuitenkin vaikea arvioida, sillä opinnäytetyön tarkastelujakso päättyi pian ajoparametrien muuttamisen jälkeen 20.11.2020.

Lisäksi kuvion 25 tiedoista on havaittavissa prosessivedessä kiertävän kalsiumin suuri osuus tuotelingolle ja sitä kautta prosessiöljyn käsittelyyn menevästä kalsiumin massavirtauksesta. Suurimmillaan kalsiumin massavirtaus vesireaktoriin syötettävässä prosessivedessä on 2.11.2020, jolloin kalsiumin massavirtaus oli 170 ± 40 grammaa tunnissa ja pienimmillään 26.11.2020, jolloin kalsiumin massavirtaus oli 20 ± 5 grammaa tunnissa. Massavirtauksen keskiarvoksi laskettiin 110 ± 20 grammaa kalsiumia tunnissa. Prosessivedessä kulkeva kalsium rasittaa tuotannon erotuskapasiteettia ja sen massavirtaa pienentämällä pystyttäisiin todennäköisesti laskemaan myös tuotantoon kiertoliuksessa palaavan kalsiumin määrää.

Öljylingoilta prosessiöljyn varastosäiliöön palaavan kalsiumin sekä prosessiin syötettävässä kiertoliuksessa olevan kalsiumin massavirrat vaikuttavat kuvion 25 perusteella seuraavan toisiaan. Öljylingoilta poistuvan kalsiumin määrä näkyy siis lähes suoraan prosessiin syötettävässä kiertoliuksessa kalsiumin määrän

muutoksena. Havainnon tueksi tarkasteltiin prosessiin syötettävässä kiertoliuoksessa olevan kalsiumin massavirtausta ja verrattiin sitä öljylingoilta poistuvassa kiertoliuoksessa olevan kalsiumin massavirtaukseen laskemalla kalsiumin massavirtausten erotus. Öljylingoilta poistuvan ja prosessiin kiertoliuoksessa syötettävän kalsiumin massavirtausten erotusta on kuvattu kuviossa 26.



KUVIO 26. Öljylingoilta poistuvan ja prosessiin kiertoliuoksessa syötettävän kalsiumin massavirtausten erotus virhearvioineen.

Kuvion 26 esittämistä arvoista havaitaan, että prosessiöljyn varastosäiliöön kertyvän kalsiumin massavirtaus on suurimmillaan 26.10.2020, jolloin varastosäiliöön kertyy tulosten mukaan 30 ± 30 grammaa kalsiumia tunnissa. Pienimmillään prosessiöljyn varastosäiliöön kertyvän kalsiumin massavirtaus on 20.11.2020, jolloin varastosäiliön kalsiumtase on -20 ± 30 grammaa kalsiumia tunnissa. Massavirtauksen negatiivinen arvo viittaa siihen, että varastosäiliöstä poistuu enemmän kalsiumia prosessiin syötettävän kiertoliuoksen mukana kuin mitä sinne tulee öljylingoilta palaavassa kiertoliuoksessa. Toki massavirtauksen positiivisetkin arvot ovat vielä virhearvion sisällä. Prosessiöljyn varastosäiliöön kertyvän kalsiumin massavirtauksen keskiarvo on 3 ± 20 grammaa tunnissa. Tuloksia tarkastellessa havaitaan, että varastosäiliöön kertyvän kalsiumin kuvaajalle voitaisiin piirtää laskeva trendiviiva, eli varastosäiliöön kertyvän kalsiumin määrä laskisi havaintojakson aikana. Havainto olisi linjassa jo edellä tehtyjen prosessissa liikkuvan kalsiumin määrän laskun kanssa. Varastosäiliöön kertyvän kalsiumin

osalta määritysten virhearviot ovat niin suuret, ettei havaintoa voida näiden tulosten valossa täysin vahvistaa prosessiöljyn varastosäiliön kalsiumtaseen osalta.

5.4 Yhteenveto

Tuotannon massavirtaustaseen määrittäminen onnistui työssä lähes ennakkoodotusten mukaisesti. Tuotelingon massavirtaustase pystyttiin mittaustiedon perusteella määrittämään ja sekä kevyen että raskaan faasin massavirtausta pystytään ennustamaan melko luotettavasti tuotelingolle määritellyn erotussuhteen perusteella. Raskaan ja kevyen faasin massavirtausten suhdeluksi määriteltiin mittausten perusteella 38/62.

Öljylingoilla massavirtaustaseen määrittäminen oli haastavampaa, sillä taseen määrittämiseksi oli käytettävissä vain öljylinkojen syöttöliuokseen liittyviä massavirtausmittauksia. Kyseisten massavirtausmittausten perusteella saatiin määritettyä öljylinkojen syöttöliuoksen sisältämien faasien massavirtaukset. Linkojen erotussuhde määriteltiin syöttöliuokselle määriteltyjen faasien massavirtausten suhteena. Koska syöttöliuoksen koostumus vaihteli tarkastelujakson aikana, ei öljylingoille voitu määrittää yksioikoista erotussuhdetta, vaan öljylinkojen erotussuhde jouduttiin määrittelemään jokaiselle mittauskerralle erikseen. Öljylingoilta poistuvan kevyen ja raskaan faasin suhteen laskettiin syöttöliuoksen perusteella vaihtelevan arvojen 70/30 ja 80/20 välillä. Erotussuhteen keskiarvo koejakson aikana oli 75/25. Näytteenottoajankohtia vastaavat öljylinkojen erotussuhteet on kirjattu taulukkoon 11.

Muiden määriteltyjen massavirtausten osalta vesireaktoriin syötettävän prosessiveden massavirtauksen määrittäminen onnistui ongelmitta, mutta prosessiin syötettävän kiertöliuoksen massavirtauksen määrittäminen osoittautui haastavaksi näytteenottoasteen läpi kulkevan massavirtauksen luonteen vuoksi. Tutkittava massavirtaus kulkee näytteenottopisteen kautta panoksittain ja panoksien välinen aika on tyypillisesti useita tunteja. Massavirtausta päädyttiinkin työn aikana arvioimaan öljylin-

goilta poistuvan kiertoliuoksen massavirtauksen kanssa samansuuruiseksi massan säilymislain perusteella. Menetelmää voidaan pitää melko luotettavana tapana arvioida prosessiin syötettävän kiertoliuoksen massavirtausta.

Näytteiden kalsiumpitoisuuden analysointi saatiin toteutettua näytteet analysoineen laboratorion kassa sovitussa aikataulussa, eikä näytteiden käsittelyssä tai analysoinnissa ilmennyt ongelmia. Näytteet toimitettiin Kemiran Espoon Research and Development Centeriin neljässä erässä ja tulokset analyseista takaisin Äetsän toimipaikalle kahdessa erässä. Osassa näytteistä havaittiin analysoinnin yhteydessä esiintyvän kahta nestefaasia Äetsässä tehdystä näytteiden erottelusta huolimatta, joten kyseiset näytteet dispergoitiin erityisen huolellisesti ennen analyysin aloittamista.

Analyysien tuloksia voidaan pitää yllättävinä. Opinnäytetyötä suunniteltaessa oli arvioitu, että näytteiden kalsiumpitoisuus pysyisi tarkastelujakson aikana melko vakaana, ja mikäli näytteiden kalsiumpitoisuuksissa olisi eroja, olisivat erot yksittäisiä poikkeamia pitoisuuksien keskiarvosta. Työssä tehtyjen mittausten perusteella erotusprosessiin syötettävän liuoksen kalsiumpitoisuus kuitenkin laski koko tarkastelujakson ajan, ollen tarkastelujakson päättyessä alle 30 prosenttia tarkastelujakson alussa määritellystä pitoisuudesta. kalsiumpitoisuuden lasku näkyi myös öljylinkojen syötön kalsiumpitoisuudessa, jossa kalsiumpitoisuus työn lopussa oli vain noin 20 prosenttia tarkastelujakson alussa määritellystä pitoisuudesta.

Muilla näytepisteillä kalsiumpitoisuuksien lasku ei ollut yhtä selvästi havaittavissa. Tuotelingolta poistuvassa kiertoliuoksessa kalsiumpitoisuus laskee tarkastelujakson aikana, mutta pitoisuuksien lasku ei ole yhtä selkeää kuin tuotelingon syötössä. Tuotelingon raskaan faasin osalta pitoisuudet vaihtelevat hieman, mutta ne eivät noudata laskevaa trendiä. Öljylingolta 1. poistuvien nestefaasien kalsiumpitoisuudet laskevat tarkastelujakson aikana, mutta arvot vaikuttavat vaihtelevan hieman linkojen syötön kalsiumpitoisuudesta riippumattakin. Öljylingolla 2. pitoisuuksien lasku ei näy, vaan tulosten valossa pitoisuuksien vaihtelu öljylingolta 2. poistuvissa nestefaaseissa saattaa johtua muista syistä kuin syöttöliuoksen koostumuksesta. Prosessiveden kalsiumpitoisuuksien vaihtelu tarkastelujakson aikana noudattaa melko hyvin öljylingoilta poistuvien raskaan faasin

massavirtausten kalsiumpitoisuuksia. Myös tuotannon massavirtaus vaikuttaa prosessiveden kalsiumpitoisuuteen, sillä suuremmilla ajonopeuksilla prosessiveden lisätään enemmän lauhdevettä prosessivesisäiliössä. Prosessiin syötettävän kiertoliuoksen kalsiumpitoisuus vaihtelee tarkastelujakson aikana. Pitoisuudet eivät kuitenkaan noudata laskevaa trendiä, vaan vaihtelu vaikuttaa satunnaiselta.

Tulosten perusteella ei voida määrittää selkeää mallia siitä, miten kalsiumin massavirta jakautuu natriumboorihydridin tuotannossa, sillä koejakson aikana otettujen näytteiden kalsiumpitoisuuden muutoksien takia myös kalsiumin massavirrat tuotantoprosessissa muuttuivat merkittävästi. Opinnäytetyötä aloitettaessa hypoteesina oli, että prosessissa havaittavat kalsiumpitoisuudet pysyvät työn koejakson aikana lähes muuttumattomina, ja että pitoisuuksien keskiarvoa voitaisiin hyödyntää kalsiumtaseen määrittämisessä. Nyt kalsiumpitoisuuksien muutokset estävät kalsiumin massavirtausten vertailun tuotannon massavirtaustaseeseen, eli tuloksia ei voida käyttää kalsiumin massavirtauksen ennustamiseen tietyllä tuotantonopeudella. Suurimmillaan erotusprosessiin tulevan kalsiumin massavirtaus oli 26.11.2020 400 ± 100 grammaa tunnissa, pienimmillään 20.11.2020 120 ± 30 grammaa tunnissa ja keskiarvoltaan 290 ± 70 grammaa kalsiumia tunnissa. Tuotantoon erotusprosessista palaavan kalsiumin massavirtaus oli suurimmillaan 2.11.2020 90 ± 20 grammaa tunnissa, pienimmillään 16.11.2020 $4,6 \pm 1,3$ grammaa tunnissa ja keskiarvoltaan 50 ± 10 grammaa kalsiumia tunnissa.

Kalsiumtaseen määrittämisessä päällimmäiseksi havainnoksi jääkin se, että natriumboorihydridin tuotannon kalsiumtase vaihtelee oletettua enemmän. Erotusprosessissa näkyvien kalsiumtaseen muutosten on johduttava joko tuotantoprosessiin raaka-aineiden mukana tulevan kalsiumin määrän muutoksista tai kalsiumin kertymisestä prosessilaitteisiin. Lisäksi prosessiveden mukana erotusprosessiin takaisin kiertävän kalsiumin massavirtauksen osuus lingoille tulevassa liuoksessa on huomattavan suuri verrattuna kalsiumin kokonaismäärään. Prosessivettä puhdistamalla kalsiumin kokonaismäärää erotusprosesseissa voitaisiin laskea merkittävästi. Puhtaamman prosessiveden vaikutusta öljylingoilta tuotantoon palaavan kiertoliuoksen kalsiumpitoisuuteen ei kuitenkaan tässä työssä tehtyjen havaintojen perusteella voida suoraan osoittaa.

Työn aikana havaittiin myös, että öljytingoille syötettävän liuoksen koostumus vaihtelee merkittävästi. Öljylinkojen toiminnan kannalta olisi oletettavasti parempi, että syöttöliuos olisi tasalaatuisempaa, eli veden ja kiertoliuoksen suhde syöttöliuksessa ei vaihtelisi niin runsaasti. Muutos voitaisiin toteuttaa esimerkiksi ohjaamalla öljynpesusäiliöön syötettävän veden määrää tuotelingon syötön perusteella. Nykyisessä käytössä pesusäiliöön syötettävän veden määrää ohjataan operaattorin asettamalla asetusarvolla, joka ei automaattisesti muutu pesusäiliöön tulevan kiertoliuoksen massavirtauksen suhteen.

6 POHDINTA JA JATKOTOIMENPITEET

Työssä tehtyjen havaintojen perusteella natriumboorihydridin tuotannossa kiertävän kalsiumin pitoisuus ja massavirtaus vaihtelevat kuukauden tarkastelujakson aikana merkittävästi. Mittausten ja havaintojen perusteella on kuitenkin vaikea osoittaa selkeää syytä kalsiumtaseen muutoksille. Todennäköisesti tuotantoprosessiin prosessin ulkopuolelta (raaka-aineista) tulevan kalsiumin määrä vaihtelee tarkastelujakson aikana. Vaihtelu saattaa johtua esimerkiksi raaka-aineen varastosäiliöistä liikkeelle lähteneistä epäpuhtauksista tai itse raaka-aineiden kalsiumpitoisuuksien muutoksista. Raaka-aineperäisen kalsiumpitoisuuksien vaihtelun lisäksi myös prosessilaitteisiin kertyvän kalsiumin määrä saattaa vaihdella.

Kalsiumin taseen ja pitoisuuksien vaihtelun ei havaittu suoraan vaikuttavan tuotantoprosessiin. Tarkastelujakson aikana havaittiin prosessihäiriöitä, joiden syntyyn kalsiumin on uskottu vaikuttavan, mutta kyseiset häiriöt havaittiin vasta tarkastelujakson loppupuolella, jolloin kalsiumin pitoisuus prosessissa oli pienimmillään. Prosessihäiriöiden alkaminen vastaa myös ajallisesti paremmin prosessilaitteiden kokoonpanossa tapahtuneita muutoksia kuin kalsiumin pitoisuuden ja massavirtauksen muutoksia. Se, liittyvätkö kalsiumpitoisuuksien lasku ja prosessilaitteiden kokoonpanossa tapahtuneet muutokset toisiinsa, voitaisiin varmistaa jatkamalla tuotelingon syötössä olevan kalsiumin määrän seuraamista. On myös mahdollista, että prosessilaitteiden kokoonpanon muutokset aiheuttavat kalsiumin kertymistä prosessilaitteisiin. Tämän osoittaminen on kuitenkin käytännössä hyvin haastavaa, mutta voitaisiin toteuttaa seuraamalla prosessiin syötettävien raaka-aineiden kalsiumpitoisuutta sekä prosessissa kiertävän kalsiumin määrää ja vertaamalla saatuja tuloksia käytössä olevien prosessilaitteiden kokoonpanoon.

Kun työssä saatuja tuloksia vertaillaan helmikuussa 2020 tehtyihin määrityksiin öljylingoilta poistuvissa massavirtauksissa olevista kalsiumpitoisuuksista, voidaan todeta, että öljylinkojen raskaassa faasissa olevan kalsiumin pitoisuudet ovat pysyneet käytännössä muuttumattomina. Kevyen öljyfaasin osalta pitoisuudet ovat nyt otetuissa näytteissä keskiarvoltaan selkeästi pienempiä (nyt noin 20 mg/kg, helmikuun näytteissä noin 35 mg/kg, vaihteluväli 19 – 51 mg/kg), mutta

öljylingolta 2. otettujen näytteiden pitoisuudet ovat varsin lähellä kevään määrittämissä havaittuja pitoisuuksia. Kun määrittäysten virhearviot otetaan huomioon, ovat helmikuun ja nyt öljylingolla 2. havaittujen pitoisuuksien virherajat toistensa sisällä, eli öljylingon 2. osalta kalsiumpitoisuuksien laskua kevään näytteistä ei voida osoittaa suoraan. Työssä tehtyjen havaintojen perusteella öljylingon 2. suorituskyky ei ole samalla tasolla öljylingon 1. kanssa, vaan öljylingolta poistuva kiertoliuos sisältää selkeästi enemmän kalsiumia kuin öljylingolla 1. Lisäksi öljylingon 2. erotuskyky on heikko, mikä näkyy faasien sekoittumisena öljylingolta poistuvissa massavirtauksissa.

Muiden näytteenottopisteiden osalta vain prosessiin syötettävän kiertoliuoksen (näytteenottopiste 9) osalta on saatavilla vertailukelpoista tietoa prosessin kalsiumpitoisuuksista. Elokuussa 2020 tehdyissä kalsiumpitoisuuden määrittämissä näytteet sisälsivät keskimäärin 15,5 milligrammaa kalsiumia kilogrammassa näytettä. Tässä työssä tehdyissä määrittämissä prosessiin syötettävä kiertoliuos sisälsi keskimäärin 17,1 milligrammaa kalsiumia kilogrammassa kiertoliuosta. Olemassa olevien tietojen valossa prosessiin syötettävän kiertoliuoksen kalsiumpitoisuus ei ole muuttunut merkittävästi elokuun ja tarkastelujakson välillä. Nyt tehdyn tarkastelujakson sisällä kalsiumpitoisuudet kuitenkin vaihtelivat melko runsaastikin. Osasy pitoisuuden vaihteluun saattaa olla näytteenotossa: osa näytteistä otettiin virtaavasta kiertoliuoksesta, osa taas tilanteessa, jossa kiertoliuosta ei syötetty prosessiin. Myös se, missä vaiheessa prosessiin syöttöä näyte on otettu virtaavasta kiertoliuoksesta, saattaa vaikuttaa kiertoliuoksen kalsiumpitoisuuteen. On mahdollista, että kiertoliuoksen siirron alkuvaiheessa otetut näytteet sisältävät hieman enemmän kalsiumia kuin muut näytteet, sillä prosessiöljyn varastosäiliöön mahdollisesti päätynyt vesi saattaa erottua säiliön pohjalle, josta kiertoliuoksen siirtolinja lähtee. Pitoisuuksissa havaitut muutokset vaikuttavat kuitenkin olevan suoraan verrannollisia öljylingoilta poistuvan kiertoliuoksen kalsiumpitoisuuteen, joten näytteenoton merkitys mittaustuloksiin vaikuttaa olevan hyvin pieni.

Lisäksi työssä havaittiin, että öljylingoilta poistuva raskas vesifaasi sisältää runsaasti kalsiumia, joka palaa erotusprosessiin vesireaktorin kautta prosessivedessä. Jos prosessivedessä olevan kalsiumin määrää saataisiin laskettua, laskisi

erotusprosessissa kiertävän kalsiumin määrä merkittävästi. Tässä työssä tehtyjen havaintojen valossa erotusprosessissa kiertävän kalsiumin kokonaismäärän lasku saattaisi myös laskea erotusprosessista poistuvan kiertoliuoksen kalsiumpitoisuutta.

Kalsiumin poistamiseksi vedestä olisi tuotantoon kehitettävä laitteisto tai prosessi, jolla kalsium saataisiin erotettua vedestä. Laitteisto voisi perustua esimerkiksi jo toimivaksi havaittuun järjestelmään, jota käytetään tuotannossa erottamaan kalsiumia kiintoainepitoisesta kiertoliuoksesta prosessiöljyn elvytyksessä. Vaihtoehtoisesti kalsiumia voitaisiin pyrkiä poistamaan nanokalvosuodattimella (nanofiltration membrane). Nanokalvosuodatinten on havaittu pystyvän poistamaan kalsiumia vedestä tehokkaasti. Esimerkiksi Leuvenin yliopistossa tehdyssä tutkimuksessa havaittiin, että nanokalvosuodattimella pystytään poistamaan jopa 96 prosenttia veteen liuenneesta kalsiumista, kun kalsiumpitoisuus UTC 20 kalvosuodattimelle syötettävässä vedessä on 130 – 158 milligrammaa kalsiumia litrassa. (Schaep ym. 1998) Tässä työssä prosessiveden kalsiumpitoisuudeksi määriteltiin keskimäärin 100 mg/kg.

Prosessiveden puhtauden vaikutusta tuotelingon syötön kalsiumpitoisuuteen ja pitoisuuksiin muissa erotusprosessin vaiheissa voitaisiin myös tarkastella koeajossa, jossa vesireaktoriin syötettävä prosessivesi korvattaisiin koejakson ajaksi puhtaammalla lauhdevedellä. Koeajon ajan lingoilta poistuvaa vettä täytyisi ohjata jäteveden käsittelyyn.

LÄHTEET

Aalto MyCourses. Laskettujen suureiden virheiden arviointi. Luettu 12.11.2020. https://mycourses.aalto.fi/pluginfile.php/373983/mod_resource/content/1/Virhearvio.pdf

Alfa Laval. History of Alfa Laval. Luettu 12.1.2021. <https://www.alfalaval.com/about-us/our-company/history-of-alfa-laval/>

Alfa Laval. How a disk stack centrifuge works. Luettu 13.1.2021. <https://www.alfalaval.com/products/separation/centrifugal-separators/separators/innovations/separator-innovator/how-separation-works/how-a-disc-stack-centrifuge-works/>

Banfi, L., Narisano, E., Riva, R., Stiasni, N., Hiersemann, M. 2004. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Sodium borohydride. New York: J. Wiley & Sons

Basu, S. 2018. Plant Flow Measurement and Control Handbook: Fluid, Solid, Slurry and Multiphase Flow. Elsevier Science & Technology.

Britannica Academic. 2006. Conservation of mass. Luettu 30.10.2020. <https://academic-eb-com.libproxy.tuni.fi/levels/collegiate/article/conservation-of-mass/101653>

Dairy Processing Handbook. 6.2 Centrifugal separators and milk standardization. Luettu 14.1.2021. <https://dairyprocessinghandbook.tetrapak.com/chapter/centrifugal-separators-and-milk-standardization#toc-centrifugal-separators>

Enz, S., Thomsen J.J., Neumeyer S. 2010. Experimental investigation of zero phase shift effects for Coriolis flowmeters due to pipe imperfections. Flow Measurement and Instrumentation 22, 1-9.

GEA. Centrifugal Separator. Luettu 12.1.2021. <https://www.gea.com/en/products/centrifuges-separation/centrifugal-separator/index.jsp>

Hewitech. Lamella settlers. Luettu 12.1.2021. <https://www.hewitech.de/en/products/water-purification/lamella-settlers/>

Honkonen, P. 2020. Analysis Report – metal impurities. Kemira Research and Development Center Espoo. Luottamuksellinen.

Istek, A., Gonteki, E. 2008. Utilization of sodium borohydride (NaBH₄) in kraft pulping process. Journal of Environmental Biology 30(6), 951-953.

Muir, S. 2013. Sodium Borohydride Production and Utilisation for Improved Hydrogen Storage. Australian Institute for Bioengineering and Nanotechnology.

Schaep, J., Van der Bruggen, B., Uytterhoeven, S., Croux, R., Vandecasteele, C., Wilms, D., Van Houtte, E., Vanlerberghe, F. 1998. Removal of hardness from groundwater by nanofiltration. *Desalination-lehti* 119, 295-302.

Schlesinger, H., Brown, H. 1952. New Developments in the Chemistry of Diborane and the Borohydrides. 1. General Summary. *Journal of the American Chemical Society* 75, 186-190.

Schlesinger, H., Brown, H., Finholt, E. 1952. The Preparation of Sodium Borohydride by the High Temperature Reaction of Sodium Hydride with Borate Esters. *Journal of the American Chemical Society* 75, 205-209.

Työterveyslaitos. OVA-ohje: Natriumboorihydridi. Luettu 5.1.2021.
<https://www.ttl.fi/ova/natriumbh.html>

Upp, E., LaNasa, P. 2002. *Fluid Flow Measurement: A Practical Guide to Accurate Flow Measurement*. Elsevier Science & Technology.

Wang, T., Baker, R. 2014. Coriolis flowmeters: a review of developments over the past 20 years, and an assessment of the state of the art and likely future directions. *Flow Measurement and Instrumentation* 40, 99-123.

Wiberg, E., Holleman, A., Wiberg, N. 2001. *Inorganic Chemistry*. San Diego: Academic Press.

Wu, Y., Kelly, M., Ortega, J. 2004. Review of Chemical Processes for the Synthesis of Sodium Borohydride. Luettu 5.1.2021.
https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/review_chemical_processes.pdf

LIITTEET

Liite 1. Näytteenottopisteitä vastaavat liuoksen ja kalsiumin massavirtaukset virhearvioineen.

1(3)

Näytepiste 1.	kg/h		g/h	
	massavirtaus	virhe	kalsium	virhe
26.10.2020	4194,23	174,45	396,44	95,78
30.10.2020	4390,74	174,68	384,29	92,15
2.11.2020	4551,89	174,86	432,49	103,11
5.11.2020	5190,03	175,59	368,95	86,27
9.11.2020	3212,89	173,33	185,13	47,01
12.11.2020	4503,77	174,80	280,67	67,03
16.11.2020	3914,10	174,13	148,63	36,34
20.11.2020	4634,29	174,95	124,38	29,57
KESKIARVO	4323,99	174,60	290,12	69,66

Näytepiste 2.	kg/h					%a lingon syötöstä	g/h	
	massavirtaus	min.	max.	keskihajonta	virhe		kalsium	virhe
26.10.2020	1612,80	1566,00	1722,00	34,39	12,42	38,45	8,87	1,84
30.10.2020	1699,65	738,00	2352,00	40,19	12,55	38,71	1,70	0,35
2.11.2020	1786,03	1462,00	2030,00	87,23	12,68	39,24	8,22	1,70
5.11.2020	2001,97	1950,00	2086,00	14,99	13,00	38,57	11,81	2,44
9.11.2020	1200,00	1162,00	1234,00	8,46	11,80	37,35	9,12	1,91
12.11.2020	1699,95	1646,00	1738,00	9,93	12,55	37,75	7,31	1,52
16.11.2020	1500,01	1442,00	1530,00	8,93	12,25	38,32	1,50	0,31
20.11.2020	1737,16	1666,00	1842,00	49,12	12,61	37,48	1,74	0,36
KESKIARVO	1654,69	1454,00	1816,75	31,65	12,48	38,27	6,28	1,30

Näytepiste 3.	kg/h		%a lingon syötöstä	g/h	
	massavirtaus	virhe		kalsium	virhe
26.10.2020	2620,56	156,75	62,48	262,06	68,09
30.10.2020	2684,04	156,68	61,13	348,92	90,15
2.11.2020	2692,44	156,79	59,15	350,02	90,39
5.11.2020	3039,15	156,66	58,56	334,31	84,09
9.11.2020	2098,51	156,39	65,32	193,06	53,00
12.11.2020	2775,43	156,73	61,62	277,54	71,18
16.11.2020	2474,12	156,68	63,21	118,76	31,27
20.11.2020	2959,08	156,84	63,85	189,38	47,91
KESKIARVO	2667,92	156,69	61,70	259,26	67,01

Näytepiste 4.	kg/h		g/h	
	massavirtaus	virhe	kalsium	virhe
26.10.2020	3550,39	145,78	645,46	155,59
30.10.2020	3563,89	145,78	507,85	122,34
2.11.2020	3622,25	145,81	360,05	86,50
5.11.2020	3818,90	145,91	368,14	87,69
9.11.2020	2978,30	145,49	248,69	61,89
12.11.2020	3655,27	145,83	227,36	54,54
16.11.2020	3404,03	145,70	166,70	40,47
20.11.2020	3849,03	145,92	134,09	31,90
KESKIARVO	3555,26	145,78	332,29	80,12

Näytepiste 5.	kg/h		%		g/h	
	massavirtaus	virhe	%:a syötöstä	kalsium	virhe	
26.10.2020	641,91	25,07	26,19	96,29	23,02	
30.10.2020	608,53	23,66	24,69	121,71	29,07	
2.11.2020	570,59	22,25	25,67	91,29	21,82	
5.11.2020	554,44	20,48	20,42	60,99	14,45	
9.11.2020	584,45	25,84	29,54	93,51	22,84	
12.11.2020	615,20	23,49	24,07	86,13	20,51	
16.11.2020	615,84	24,88	27,32	80,06	19,25	
20.11.2020	496,97	18,77	23,12	38,27	9,10	
KESKIARVO	585,99	23,05	24,95	83,53	20,01	

Näytepiste 6.	kg/h		%		g/h	
	massavirtaus	virhe	%:a syötöstä	kalsium	virhe	
26.10.2020	1809,12	36,80	73,81	41,61	9,17	
30.10.2020	1856,34	35,51	75,31	35,27	7,73	
2.11.2020	1652,26	33,55	74,33	41,31	9,10	
5.11.2020	2160,98	32,83	79,58	30,25	6,51	
9.11.2020	1394,04	37,08	70,46	6,41	1,45	
12.11.2020	1940,64	35,45	75,93	16,50	3,60	
16.11.2020	1638,51	36,31	72,68	2,46	0,55	
20.11.2020	1652,42	30,01	76,88	13,72	2,99	
KESKIARVO	1763,04	34,69	75,05	23,44	5,14	

Näytepiste 7.	kg/h		%		g/h	
	massavirtaus	virhe	%:a syötöstä	kalsium	virhe	
26.10.2020	287,92	20,90	26,19	40,31	10,99	
30.10.2020	271,33	19,48	24,69	48,84	13,27	
2.11.2020	359,22	19,76	25,67	61,07	15,57	
5.11.2020	225,31	15,95	20,42	27,04	7,32	
9.11.2020	295,35	22,26	29,54	64,98	17,89	
12.11.2020	264,64	19,14	24,07	37,05	10,09	
16.11.2020	314,07	21,32	27,32	31,41	8,41	
20.11.2020	392,98	17,49	23,12	37,33	9,13	
KESKIARVO	301,35	19,54	24,98	43,50	11,58	

Näytepiste 8.	kg/h		%		g/h	
	massavirtaus	virhe	%:a syötöstä	kalsium	virhe	
26.10.2020	811,44	119,95	73,81	32,46	11,29	
30.10.2020	827,69	121,17	75,31	25,66	8,89	
2.11.2020	1040,18	123,24	74,33	48,89	15,57	
5.11.2020	878,17	123,83	79,58	35,13	11,98	
9.11.2020	704,47	119,31	70,46	5,35	1,98	
12.11.2020	834,79	121,27	75,93	17,53	6,05	
16.11.2020	835,60	120,36	72,68	2,17	0,75	
20.11.2020	1306,66	126,83	76,88	36,59	10,87	
KESKIARVO	904,88	122,00	75,02	25,47	8,42	

Näytepiste 9.	kg/h		g/h	
	massavirtaus	virhe	kalsium	virhe
26.10.2020	2620,56	262,06	41,93	8,56
30.10.2020	2684,04	268,40	61,73	12,60
2.11.2020	2692,44	269,24	75,39	15,39
5.11.2020	3039,15	303,92	39,51	8,03
9.11.2020	2098,51	209,85	27,28	5,59
12.11.2020	2775,43	277,54	38,86	7,91
16.11.2020	2474,12	247,41	14,35	2,93
20.11.2020	2959,08	295,91	71,02	14,44
KESKIARVO	2667,92	266,79	46,26	9,43

Näytepiste 10.	kg/h		g/h	
	massavirtaus	virhe	kalsium	virhe
26.10.2020	1112,97	4,92	23,37	4,92
30.10.2020	1169,18	31,93	151,99	31,93
2.11.2020	1215,59	35,69	170,18	35,69
5.11.2020	1397,72	21,58	103,43	21,58
9.11.2020	832,46	30,22	141,52	30,22
12.11.2020	1201,46	27,73	132,16	27,73
16.11.2020	1032,76	21,81	103,28	21,81
20.11.2020	1238,48	16,87	80,50	16,87
KESKIARVO	1150,08	23,84	113,30	23,84

