



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Regenerointilaitoksen kiteytysprosessin optimointi

Andreas Ansaharju

PROSESSI- JA YMPÄRISTÖTEKNIIKAN TUTKINTO-OHJELMA

Diplomityö

Huhtikuu 2020

TIIVISTELMÄ

Regenerointilaitoksen kiteytysprosessin optimointi

Andreas Ansaharju

Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Diplomityö 2020, 92 s. + 1 liitettä

Työn ohjaaja yliopistolla: TkT Jani Kangas

Tässä diplomityössä pyrittiin selvittämään, voidaanko metallien saostusprosessin rikkihappopitoisuutta mitata jatkuvatoimisesti johtokykyä hyödyntämällä. Lisäksi työssä selvitettiin, onko mahdollista parantaa niin rikkihapon syötön hallittavuutta, kuin mittauslaitteen hyötyä operointiteknisillä muutoksilla ja rikkihapon syötön lämpötilaa muuttamalla. Tutkimuskysymyksiin pyritään vastaamaan toteuttamalla sopivia koeajoja ja syöttölämpötilan osalta laskennallisesti.

Tutkimustulosten pohjalta voidaan sanoa, että mittauslaitteen sijoituspaikalla on merkitystä mittaustulokseen, mutta prosessiolosuhteilla ei ole merkittävää vaikutusta laitteen mekaaniseen kulumiseen. Sen sijaan metallisulfaattisakalla on taipumus tukkia sensorin päätä. Johtokykyyn perustuva pitoisuuden mittaus on lupaava työkalu jatkuvatoimiseen rikkihapon pitoisuuden määrittämiseen. Suodoshapon operointiteknisillä muutoksilla oli odotettua parempi vaikutus niin kiteytysprosessin hallintaan, kuin potentiaaliseen mittauslaitteen maksimaaliseen hyödyntämiseen. Tarkentavien lisätutkimusten jälkeen, tulisi johtokykyyn perustuvan rikkihapon pitoisuusmittausta vahvasti harkita osaksi peittaushappojen regenerointiprosessia. Niin mittauslaitteen käytettävyyttä, kuin kiteytysprosessin hallintaa parantanut operointitekkinen muutos sekä rikkihapon saattolämmitys tulisi harkita pysyväksi osaksi prosessia. Jatkuvatoimisen mittarin pitoisuustiedon hyödynnettävyyttä kiteyttimeen syötettävän rikkihapon määrää ohjaavana parametrina tulisi tarkastella jatkossa.

Asiasanat: metallisulfaatti, saostus, kiteytys, johtokyky, saattolämpö, rikkihappo

ABSTRACT

Optimization of the crystallization process in the recovery of pickling acids

Andreas Ansaharju

University of Oulu, Degree Program of Process and Environmental Engineering

Master's thesis 2020, 92 pp. + 1 Appendixes

Supervisor at the university: DSc. (Tech.) Jani Kangas

This thesis aimed at investigating whether the sulfuric acid concentration in the precipitation process of metals can be measured continuously utilizing conductivity. Thesis also investigated, can the manageability of sulfuric acid input as well as the measuring device's utility be improved with changes to the operative actions and alternations to the temperature of sulfuric acid. These research questions are addressed through a proper set of test runs and calculations of input temperature.

Based on these research methods the thesis concludes that the placement of the measuring device affects the measuring results, but the process conditions do not affect the mechanical wear of the device. However, the metal sulfate precipitate tends to clog the closed sensor's head. This conductivity-based measuring offers a promising tool for continuous sulfuric acid concentration measurement. Changes to the operative actions regarding filtration acid proved to be more beneficial than expected to both the crystallization process and the potential measuring device utilization. With some further research, the conductivity-based sulfuric acid concentration measuring should be highly considered to be implemented in the regeneration process of pickling acid. Similarly, the changes to operative actions which had positive impact on the crystallization process and the sulfuric acid trace heating should both be considered as a permanent part of the process. Additionally, the output of the continuous measuring device should be examined in the future as a parameter that regulates sulfuric acid input in the crystallizer.

Keywords: metal sulfate, precipitation, crystallization, conductivity, trace heating, sulfuric acid

ALKUSANAT

Oulu, 28.04.2020

Diplomityö on tehty Oulun yliopiston Teknillisen tiedekunnan Kemiallisen prosessitekniikan tutkimusyksikössä sekä Outokummun Tornion terästehtaalla vuonna 2020.

Työssä ohjaajana toimi Jani Kangas (Oulun yliopisto) sekä Elina Rieki (Outokumpu Stainless Oy). Suuret kiitokset molemmille tuesta ja ohjauksesta tässä työssä.

Haluan osoittaa kiitokseni myös Kimmo Karvoselle ja Vesa Saarenpäälle, ilman teitä työ ei olisi ollut mahdollinen. Erityinen maininta vielä yhteistoiminnasta Valmet Oy:n edustajalle, Miikka Visangolle.

Työn tekijä Andreas Ansaharju

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

ALKUSANAT

SISÄLLYSLUETTELO

MERKINNÄT JA LYHENTEET

1 JOHDANTO	7
TEORIAOSA	8
2 PEITTAUSHAPPOJEN KÄSITTELY	9
2.1 Hehkutus- ja peittauslinjalla syntyvät sivuvirrat	9
2.2 Käytettyjen peittaushappojen ja metalleja sisältävien seosten käsittely	11
2.2.1 Peittauskemikaalien käsittely (US 1,994,702)	13
2.2.2 Happoja ja metalleja sisältävän liuoksen regenerointi (US 3,800,024)	14
2.2.3 Metallien erotus kalkkisaostuksella (FI 115533 B)	18
2.2.4 Peittaushappojen regenerointi sekä hydroksidisaostus (4,526,650)	19
2.2.5 Käytettyjen peittaushappojen regenerointi (4,255,407)	21
2.2.6 Yhteenvedo	22
2.3 Metallisulfaattisakan käsittely (US 2019/0119780 A1)	22
3 KITEYTYS	25
4 LÄMMÖN- JA AINEENSIIRTO	31
4.1 Lämmönsiirron käsitteitä	32
4.1.1 Johtuminen (Welty 2015)	32
4.1.2 Konvektio	34
4.2 Bernoullin yhtälö ja paikallishäviöt	39
5 SAATTOLÄMMITYS KÄSITTEENÄ	42
SOVELTAVA OSA	44
6 SOVELTAVAN OSAN ESITTELY	45
7 JATKUVATOIMINEN RIKKIHAPON PITOISUUDEN MITTAUS	46
7.1 Käytetty mittauslaite	46
7.2 Rikkihapon johtokyky	48
8 KOEAJOT MITTAUSLAITTEEN TESTAAMISEKSI	50
8.1 Koeajojen suunnittelu	50
8.2 Sensorin sijoitus	52

8.3	Tavoitteet.....	58
8.4	Putkimuutoksen ja mittauslaitteen sijoitus sekä asennus.....	59
8.5	Koeajojen toteutus ja vaiheet.....	60
8.6	Tulokset ja yhteenveto.....	74
9	SAATTOLÄMMITYKSEN KANNATTAVUUS.....	78
9.1	Suunnitelma ja tavoite.....	78
9.1.1	Rikkihapon poistumislämmön määrittäminen.....	78
9.1.2	Kiteytymisen yksinkertaistettu energiatase.....	80
9.2	Yhteenveto.....	82
10	SUODOSHAPON VAIKUTUS JA KÄYTTÖ.....	83
10.1	Suodoshapon rooli regenerointiprosessissa.....	84
10.2	Ajo-ohjelmamuutokset.....	85
10.3	Tulokset.....	86
10.4	Yhteenveto suodoshapon ajotapamuutuskokeiden vaikutuksista.....	89
11	YHTEENVETO.....	91
	LÄHDELUETTELO.....	93

LIITTEET:

Liite 1. Moody'n diagrammi

MERKINNÄT JA LYHENTEET

A	pinta-ala, [m ²]
B	kiteiden muodostumisnopeus [$\frac{\text{kpl}}{\text{m}^3 \text{s}}$]
c	konsentraatio, [$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$]
c_p	ominaislämpökapasiteetti [$\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$]
D	halkaisija, [m]
f	Darcy'n kitkakerroin
G	kiteiden lukumäärän kasvunopeus, [$\frac{\text{kpl}}{\text{s}}$]
g	putoamiskiihtyvyyys, [$\frac{\text{m}}{\text{s}^2}$]
h	konvektiivinen lämmönsiirtokerroin, [$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$]
h_f	kitkan aiheuttama painehäviö
K	paikallishäviökerroin
k	lämmönjohtokerroin, [$\frac{\text{W}}{\text{mK}}$]
k_s	liukoisuustulo
k_v	tilavuusmuotokerroin
L	kidekoko, partikkelin halkaisija sekä putken pituus, [m]
M	kiteiden massa tilavuusyksikössä, [$\frac{\text{kg kiteitä}}{\text{m}^3}$]
n	populaatiotiheys [$\frac{\text{kpl}}{\text{m}^4}$]
P	paine, [bar]
Q	ionitulo
q_x	lämpövirta x-koordinaatin suunnassa [W]
q_k	konvektiivinen lämmönsiirto, [W]
T	Lämpötila, [°C]
ΔT	lämpötilaero, [K]
V	tilavuus, [m ³]
v	virtausnopeus, [$\frac{\text{m}}{\text{s}}$]
ΔW	paino-osuus kaikista kiteistä
x	etäisyys xy-koordinaatiston x-koordinaatin suunnassa

y	korkeus, [m]
z	metalli-ionin varaus
ε	karkeuskerroin
μ	dynaaminen viskositeetti, [Pa· s]
ρ	tiheys, [$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$]
τ	viipymäaika kiteytymässä, [s]
ν	kinemaattinen viskositeetti, [$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$]
$\frac{dT}{dx}$	lämpötilagradientti dimension x suunnassa, [$\frac{\text{K}}{\text{m}}$]
Re	Reynolds'in luku
Me^{z+}	Peittaushappoon liuennut metalli
Me_{iiu}	Kiteytysprosessissa liuennut metalli
PAR	Metallisulfaattisakka

1 JOHDANTO

Tornion terästehtaan kylmävalssaamalla teräksen pintaa käsitellään kolmen hapon seoksella. Happokäsittelyn tarkoituksena on poistaa teräsnauhan pinnalta hilse ja kromiköyhä vyöhyke. Happepeittaustapahtuman tehokkuuden ylläpitämiseksi hapot otetaan talteen ja kierrätetään takaisin peittaukseen regenerointiprosessin avulla. Tässä työssä on tarkoitus tarkastella, onko johtokyky mahdollinen rikkihapon pitoisuuden määrittäjä peittaushappojen käsittelylaitoksen metallisulfaattikiteytys prosessissa. Jatkuvatoiminen pitoisuusmittaus parantaisi selvästi niin kiteytysprosessia, kuin kustannusten hallintaa, sillä rikkihapon pitoisuutta ja syöttömääriä voitaisiin tarkastella tarkemmin. Työssä esitellään aiheeseen liittyvää teoriaa, sekä tutustutaan terästeollisuudessa syntyvien käytettyjen peittaushappojen regenerointiprosesseihin. Tavoitteena on tarkastella kuuden kuukauden koejakson aikana mittauslaitteen sijainnin merkitystä, sensorin kestävyyttä prosessiolosuhteissa, sekä johtokyvyn suorituskykyä rikkihapon pitoisuuden määrittäjänä. Lisäksi työssä on tarkoitus tutkia niin saostusprosessin, kuin mittauslaitteen toimintaa edistäviä kokonaisuuksia, kuten suodoshapon käyttöä uudella tavalla, sekä rikkihapon syötön lämpötilan nostoa.

Rikkihapon määrittäminen sopivan prosessimittauslaitteen avulla on osoittautunut haastavaksi. Tällä hetkellä rikkihapon pitoisuus määritetään kahdesti viikossa laboratorioanalyysien muodossa ja pitoisuutta ohjataan manuaalisesti operaattorin toimesta. Laitekehitys mahdollistaa uudenlaisen johtokykyyn perustuvan mittauslaitteen testaamisen laitoksella. Työn tarkoituksena on myös keskittyä mittauksia edistävien toimintojen tutkimiseen ja muuttamiseen. Verrattuna nykyisen mittausvälin mahdollistamaan kiteytyksen hallintaan, jatkuvatoiminen rikkihapon mittaus toisi uudenlaisen mahdollisuuden hallita päivittäin kiteytyksen toimintaan vaikuttavia pääparametreja, kuten kustannuksia, metallisulfaatin määrää ja liuenneita metalleja. On tärkeää huomata, että rikkihappo vaikuttaa merkittävästi näihin parametreihin.

Työssä pyritään vastaamaan tutkimuskysymyksiin; pystytäänkö uudenlaisella mittauksella mitata sulfaattisaostuksessa käytettävän reaktantin, rikkihapon, pitoisuutta? Tarkastellaan mahdollistaako uudenlainen käyttö prosessissa syntyvälle suodoshapolle paremmin hallittavan, sekä kustannustehokkaamman metallien saostusprosessin. Ja lisäksi, vaikuttaako rikkihapon syötön lämmittäminen suotuisasti kiteytystapahtumaan?

TEORIAOSA

2 PEITTAUSHAPPOJEN KÄSITTELY

Ruostumattoman teräksen peittaustapahtumassa muodostuvien sivuvirtojen käsittelyssä hyödynnetään erilaisia hydrometallurgisia prosesseja. Seuraavissa kappaleissa tarkastellaan peittaushappojen talteenoton ja kierrättämisen käsittelyvaiheita regeneroinnin, neutraloinnin ja metallien saostuksen muodossa. Käsittelyssä hyödynnetään aihetta tarkastelevia patenteja eri vuosikymmeniltä ja näin ollen vuosien saatossa syntyneitä tekniikoita vertaillen pyritään tuomaan lukijalle laaja kokonaiskäsitys terästeollisuuteen liittyvistä kemianteekniikan prosesseista.

2.1 Hehkutus- ja peittaustapahtumissa syntyvät sivuvirrat

Ensimmäisenä on tärkeää ymmärtää mistä on tullut tarve kehittää erilaisia käytettyjen peittaushappojen kierrätystekniikoita. Avainsanaparina toimii ekologisuus ja taloudellisuus. Hehkutus- ja peittaustapahtumissa syntyvät sivuvirrat ovat ensinnäkin tärkeää muuntaa ympäristölle vaarattomampaan muotoon ja toisekseen pyrkiä kierrättämään sivuvirrassa olevat arvokkaat komponentit takaisin tuotantoon.

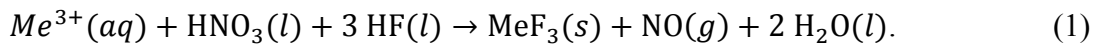
Syvennyttään seuraavaksi hehkutus- ja peittaustapahtumaan. Kun ruostumattoman sekä haponkestävän teräksen sisäinen rakenne homogenisoidaan, täytyy teräs hehkuttaa (Blomquist et al. 1983). Metallijalostajat Ry:n julkaiseman Teräskirjan mukaan tapahtumasta voidaan myös käyttää termiä *normalisointi*, missä mekaanisia ominaisuuksia pyritään tasaamaan ja sitkeyttä lisäämään. Hehkutus tapahtuu hapettavassa ympäristössä ja tämän seurauksena hehkutuksen aikana teräksen pinnalle syntyy huonosti liukenevia metallioksideja. Oksidikerroksen, hilseen, alapuolelle teräkseen muodostuu kromiköyhä vyöhyke (Blomquist et al. 1983). Näin, teräksen pintakerroksessa on alhaisempi kromipitoisuus kuin teräksen sisäkerroksissa (Puurunen 1979). Hilse ja kromiköyhä vyöhyke poistetaan peittaamalla (Blomquist et al. 1983, Puurunen 1979, Forsell ja Niklasson 1974, Nyman 2001a).

Suurin osa oksidikerroksen poistamisesta tapahtuu peittaamalla terästä elektrolyyttiliuoksessa eli elektrolyyttipeittauksessa, mikä on kahdesta peittaustapahtumasta ensimmäinen (Nyman 2001a, Blomquist et al. 1983). Elektrolyyttipeittauksessa hyödynnetään neutraalia natriumsulfaatti (Na_2SO_4) liuosta (Blomquist 1983) ja sähkövirtaa (Nyman et al. 2001a). On myös tärkeää huomioida, että

elektrolyyttipeittauksen anodivaihe synnyttää rikkihappoa (H_2SO_4), joka toimii myös terästä peittaavana kemikaalina. Rikkihappo liuottaa peittaustapahtumassa metallioksiedeja ja muuttaa ne sulfaattiyhdisteiksi (Nyman et al. 2001a). Kromin oksidit liukenevat lähes kokonaisuudessaan elektrolyyttipeittausvaiheessa (Blomquist et al. 1983). Loput oksideista ja kromiköyhästä vyöhykkeestä poistetaan sekahappopeittauksessa, joka on peittaustapahtumista jälkimmäinen (Nyman et al. 2001a, Blomquist et al. 1983). Sekahappopeittauksessa käytettävä happoseos koostuu fluorivetyhaposta (HF) ja typpihaposta (HNO_3) (Nyman et al. 2001a, Blomquist 1983), sekä rikkihaposta. Rikkihapon käyttö kolmantena hapon peittaustapahtumassa on 2000-luvun jälkeen haettujen patenttien perusteella yleistynyt johtuen jatkokäsittelyprosessien tarpeista (Nyman et al. 2001a). Peittaustapahtumien jälkeen teräs passivoituu ja saa karakteristisen värinsä (Blomquist et al. 1983). Sekahappopeittauksessa HF:n pitoisuuksina käytetään 1 – 3 massa-% ja HNO_3 :lle 10-15 massa-% (Blomquist et al. 1983), toisin sanoen 10 – 60 g/l ja 50 – 300 g/l (Forsell ja Niklasson 1974). Käytettävät pitoisuudet ovat riippuvaisia peitattavan teräksen laadusta.

Elektrolyyttipeittauksessa syntyvä liuos sisältää pääosin liuenneina metalleina rautaa, kromia ja nikkeliä (Nyman et al. 2001a). Liuoksessa olevien metallien liiallista saostumista pyritään estämään kierrättämällä ja uusimalla peittausliuos säännöllisesti. Ympäristön kannalta merkittävin liuenneista metalleista on elektrolyyttipeittauksessa syntyvä kromi (VI), sillä se aiheuttaa muun muassa keuhkosityöpää (Kim, Kim ja Zoh, 2020).

Sekahappopeittaukseen liittyy samankaltaisia tarpeita kierrätykselle, kun seoksessa alkaa olla liikaa liuenneita metalleja, etenkin rautaa. Sillä kun liuenneiden metallien määrä kasvaa, vapaiden happojen pitoisuus laskee ja niiden peittausteho heikkenee (Blomquist et al. 1983). Sekahappopeittauksessa pääroolissa on typpihappo, joka liuottaa kromiköyhää vyöhykettä ja osittain myös oksidikerrosta kuluu itse prosessissa synnyttäen typen oksideja (Forsell ja Niklasson 1974, Kurki 2010). Peittaustapahtuman reaktioissa HF synnyttää metallien kanssa komplekseja muodostaen metalli-ionien kanssa tasapainon, jossa suositaan kromiköyhän vyöhykkeen ja metallioksidien liukenemista (Forsell ja Niklasson 1974). Yksinkertaistettu kemiallinen kaava peittaustapahtumalle voidaan kirjoittaa yhtälön (1) mukaisesti. Reaktion symboli Me^{z+} viittaa liuenneeseen metalliin.

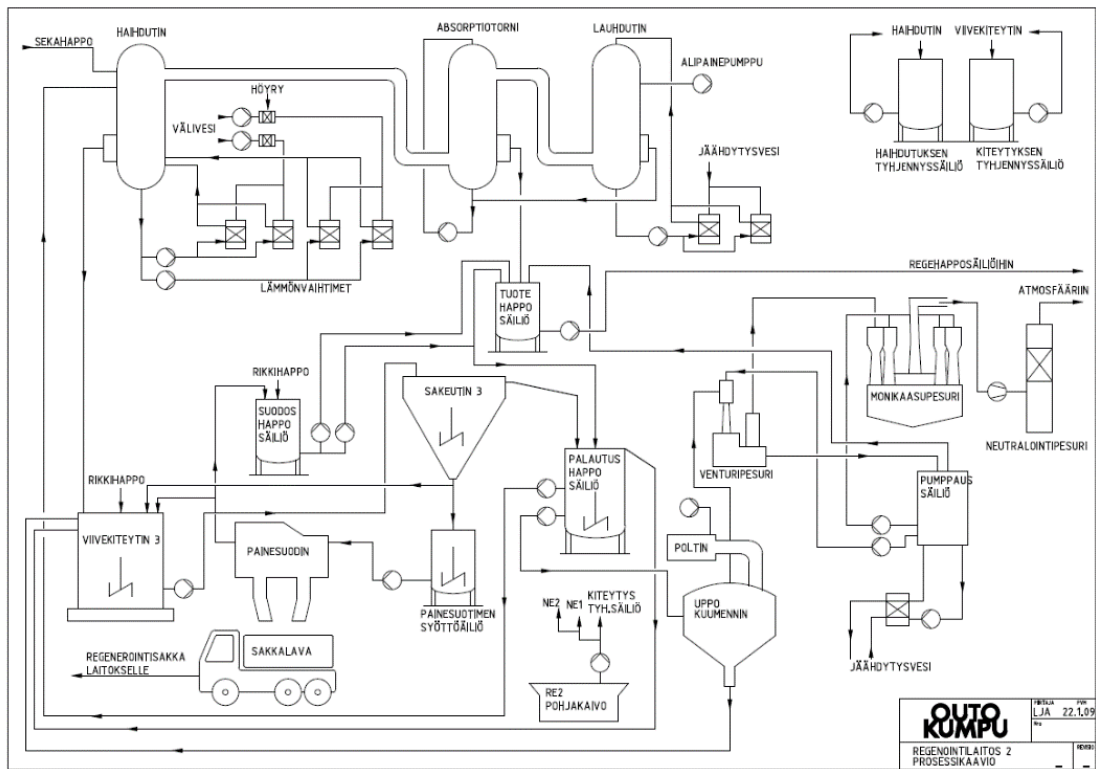


Pähkinänkuoressa, kummankin peittaustapahtuman liuoksen uusimisen ja käsittelyn tarve vaatii kemianteknillisiä ratkaisuja jatkokäsittelyyn. Peittausliuoksia käsitellään niin, että hapot, vesi ja metallit saadaan erotettua toisistaan, jolloin peittauksessa käytettävät hapot voidaan kierrättää takaisin peittaukseen. (Kurki 2010).

2.2 Käytettyjen peittaushappojen ja metalleja sisältävien seosten käsittely

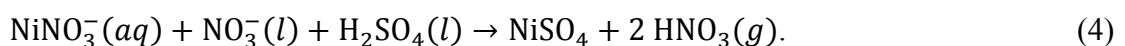
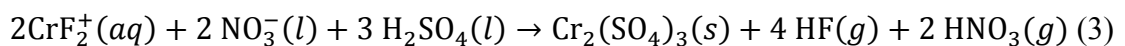
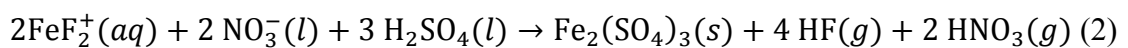
Suomessa käytetty tekniikka keskittyy peittausliuosten käsittelyssä neutralointiin hydroksidisaostuksella, sulfaatti- sekä sulfidisaostukseen. Peittaushappojen talteenoton ja kierrätyksen osalta regenerointiprosessi voidaan jakaa pakkokierto-haihdutukseen ja galvanointiprosessiin (Kurki 2010). Tässä työssä keskitytään ainoastaan peittaushappojen talteenoton suhteen erilaisiin haihdutusprosesseihin.

Pakkokierto-haihdutuksessa on osana myös kiteytysprosessiyksikkö, joka sisältää myös patenteissa käsiteltävän uppokuumentimen. Prosessi voidaan kokonaisuudessaan jakaa vakuumihaihdutuskiertoon ja viivekiteytyskiertoon (Kurki 2010). Prosessikaavio näyttää esimerkiksi kuvan 1 mukaiselta. Kuva on toiminnassa olevan regenerointilaitoksen yksinkertaistettu PI-kaavio.



Kuva 1. Esimerkki pakkohaihdutuskierron käyttöön perustuvasta kiteytysprosessista. (Outokumpu Stainless Oy, 2020)

Kuten kuvasta 1 nähdään, haihdutuskierrossa on kronologisessa järjestyksessä, haihdutin, adsorptiotorni ja lauhdutin. Näiden prosessiyksiköiden kokonaisuutta kutsutaan haihdutuskierroksi ja jäljelle jääviä kiteytyskierroksi. Kun peittaustapahtumassa käytetty happo kierrätetään ja syötetään vakuumihaihduttimeen, on haihduttimessa havaittu tapahtuvan ainakin seuraavia reaktioita (2) – (4) (Kurki 2010).



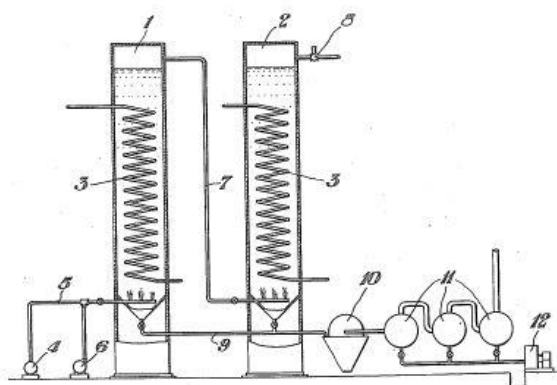
Sinialo (2019) totesi artikkelissaan, kootessaan tutkimusaineistoa seoksessa olevien yhdisteiden tueksi, että metallit esiintyvät yleensä yhdisteissä $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{HCr}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ja NiSO_4 . Kun vakuumihaihduttimesta reaktiossa syntyvä kaasumaisista hapoista koostuva virta siirtyy absorptiotorniin, seoksesta lauhtuvat HF ja

HNO_3 , jotka voidaan tämän jälkeen kierrättää peittaukseen. (Kurki 2010) Seuraavaksi on tarkoitus syventyä todellisiin teknillisiin ratkaisuihin patenttien muodossa. Esimerkkejä on pyritty ottamaan kattavasti niin Suomesta kuin ulkomailta. Patentit on valittu myös sillä periaatteella, ettei niissä toistuisi liiaksi samankaltaiset toimintaperiaatteet.

2.2.1 Peittauskemikaalien käsittely (US 1,994,702)

Kyseinen patentti on esitelty vuonna 1935 ja tekijä on W. Harris, Ohiossa Parmassa. Peittautapahtumassa käytetään happoina rikkihappoa ja fluorivetyhappoa, mutta on huomattava, että typpihappoa ei patentissa käytetä. Tarve peittaus happojen vaihdolle syntyy, kun ferrosulfaattien tai rautakloridien määrä liuoksessa ylittää vapaiden happojen määrän. Näistä kahdesta ferrosuolojen määrä on dominoiva ja peittauksessa käytettyjen happojen jatkokäsittely määrittää näiden suolojen käsittelyn. Tarkoituksena prosessissa on tuottaa rautaoksidgeja ja erästä ammoniumsuolaa, jota ei patentissa tarkkaan määritellä.

Patentissa esitettävässä metodissa on tarkoitus käsitellä käytettyjä peittaus happeja ammoniakilla ja hapella. Ammoniakin pääasiallisena tarkoituksena on korvata rautaionit liuoksessa ja näin neutraloida liuos. Happea syöttämällä liuoksesta tulee emäksinen ja sen seurauksena rautahydroksidi hapettuu rautaoksidiksi. Reaktiot toteutetaan lämpimissä olosuhteissa, noin $150\text{ }^\circ\text{C}$, mistä johtuen saostusreaktiot tapahtuvat nopeasti. Patentti kuvailee, että näin mahdollistetaan se, että halutut rautaoksidit saavat raemaisen muodon mikä on helppo erottaa suodattamalla. Myös ammoniakki on toivottu saada ulos prosessissa suolana. Prosessikuvaus nähdään kuvassa 2.



Kuva 2. W. Harrisin kuvaama peittaus happejen käsittelyprosessi vuodelta 1935.

Käytetyt peittaushapot syötetään kuvassa 2 numeroituihin torneihin 1 ja 2, joita lämmitetään vastuksilla 3, tällä saavutetaan lämpötila 150 °C. Torneihin syötetään ilmaa kuplien synnyttämiseksi 7 – 8 ilmakehän paineella pumpulla 4. Samalla syötetään ammoniakkia pumpulla 6. Ammoniakki, lämmin vesi ja käytetty peittaushappo sekoittuvat tornissa 1. Kaasut kulkeutuvat putkea 7 pitkin torniin 2. Syntyneet rautaoksidit kulkeutuvat linjan 9 kautta suodattimeen 10. Suodosta haihdutetaan haihduttimessa 11 ja syntynyt sakka lopulta kuivataan kuivaimessa 12.

2.2.2 Happoja ja metalleja sisältävän liuoksen regenerointi (US 3,800,024)

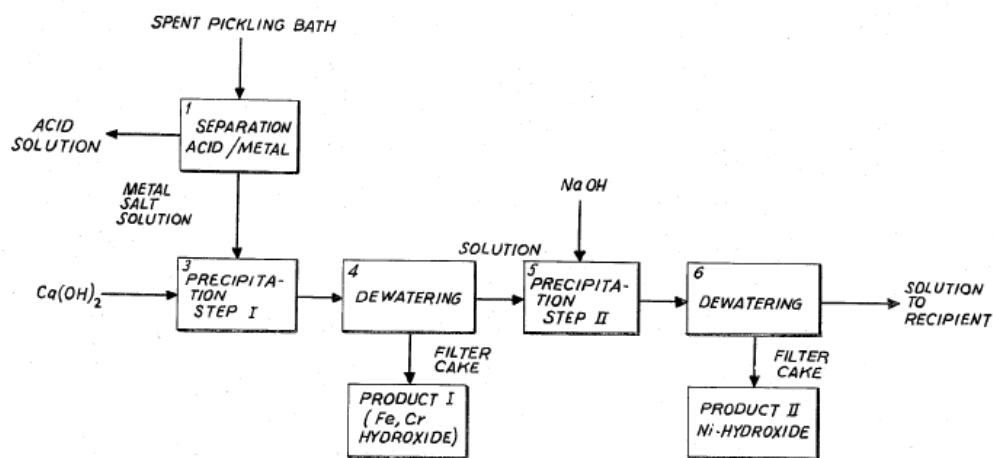
Forsellin ja Niklasson:in patentti 3,800,024 hyväksyttiin Ruotsissa vuonna 1974. Innovaatiossa esitetään tekniikka happoja ja metalleja sisältävän liuoksen regenerointiin ja neutralointiin. Patentin mukaan rikkihapon ja fluorivetyhapon lisäksi typpihappo on vartenotettava ja kannattava happo käytettäväksi peittaustapahtumassa. Lisäarvon typpihapolle antaa ilmaisu, etteivät rikkihappo ja fluorivetyhappo kykene yksistään liuottamaan kromin oksideja. Tästä johtuen patentissa oleva tekniikka on implementoitu ajatellen kaikkia näitä kolmea happoa.

Peittaustapahtuman lämpötilan nostaminen, joka auttaisi tapahtumaa jatkamaan pienelläkin määrällä vapaita happoja, ei ole kestävä ratkaisu. Osa hapoista täytyy siis vaihtaa ja korvata uusilla. Patentissa kuvailtavan peittaustapahtumassa kuluneen ja kierrätettävän hapon ominaisuudet ovat karkeasti: 0,1 – 5 mol/l vetyioneja ja 0,5 – 5 mol/l fluoridi-ioneja. Liuenneiden metallien määräksi arvioidaan 0,1 – 3 mol/l. On arvioitu, että 80 % liuenneista metalleista on rautaioneja lopun ollessa saman suuruisin osuuksin nikkeli- ja kromi-ioneja. Liuos sisältää pieniä määriä myös muista terästeollisuudessa käytetyistä metalleista, kuten esimerkiksi molybdeeniä ja mangaania.

Patentissa esiteltävä tekniikka perustuu, niin kuin edellä on mainittu, käytettyjen peittaushappojen neutralointiin ja regenerointiin. Liuokseen liuenneet ionit on tarkoitus saostaa ulos selektiivisesti kahdessa vaiheessa. Tämä onnistuu säätämällä kaksi eri pH aluetta. Innovaation ensimmäinen päämäärä on erottaa hapot ja metallit toisistaan ja toisena tarkoituksena on saostaa liuenneet metallit niin, että nikkeli saataisiin seoksesta erilleen. Lopullisena tarkoituksena on palauttaa regeneroidut hapot peittaustapahtumassa.

uudelleen käytettäväksi. Patenti ottaa kantaa myös siihen, että mitä paremmin peittaushappoaltaat ja happojen regenerointi kiinnitetään suljettuun kiertoon toistensa kanssa, sitä paremmin ylläpidetään niin happojen, kuin liuenneiden metallien konsentraatiota peittaustapahtumassa ja näin saavutetaan korkea laatu peittaustapahtumassa.

Kuvasta 3 voidaan nähdä lohkokaavio kuvailusta prosessista, jonka on määrä toteuttaa yllämainitut tavoitteet. Prosessi jaetaan seitsemään osaan, joiden yksityiskohtaiset spesifikaatiot näkyvät taulukossa 1.



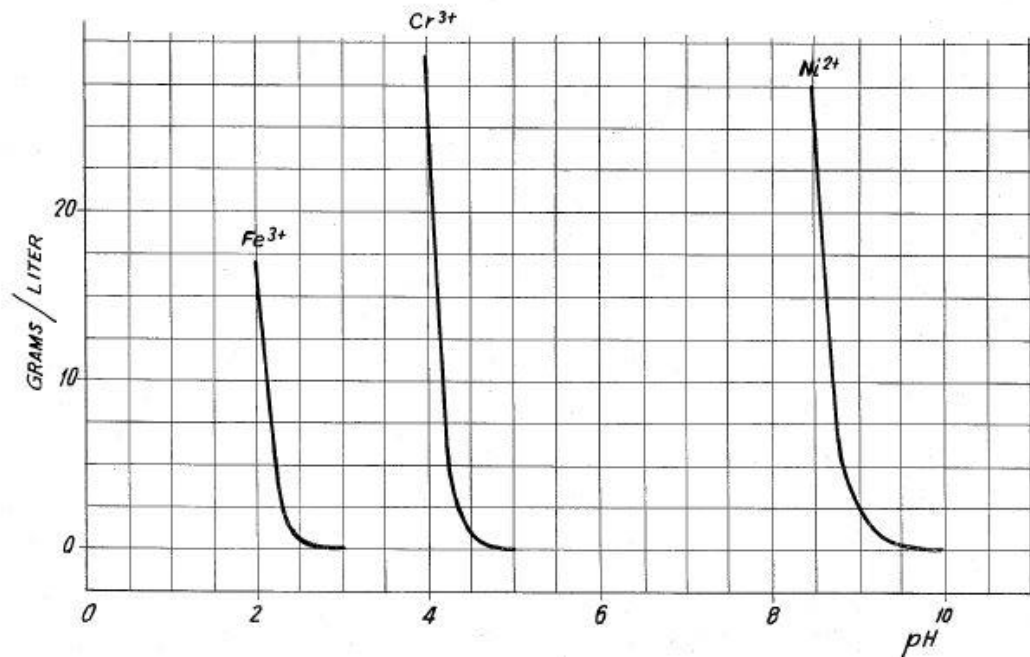
Kuva 3. Patentin 3,800,024 kuvaama prosessi lohkokaaaviona.

Taulukko 1. Patentin 3,800,024 prosessivaiheet.

Vaihe	Prosessivaiheen pääominaisuudet
1	Vaihe tapahtuu ioninvaihtona kolonnissa, missä käytetyt peittaushapot erotetaan hapoiksi ja metalliseokseksi.
2	Regeneroituun happoon lisätään tuoreita happoja halutun konsentraation ylläpitämiseksi ja palautetaan peittaushappokiertoon. Lisätty happomäärä perustuu peittaustapahtumassa kuluneeseen happomäärään.
3	Vaiheen 1 metalliseos neutraloidaan emäksisellä aineella, poltetulla/sammutetulla kalkilla. pH säädetään niin, että rauta ja nikkeli saostuvat hydroksidina. pH alueet voi nähdä kuvasta 4.
4	Suspensio vaiheesta 3 suodatetaan ja helposti käsiteltävä kiinteä tuote on saavutettu. Sisältäen rauta- ja kromihydroksideja.
5	Käyttäen samaa neutralointi tekniikka, loput vaiheen 4 läpäisseeistä seoksesta saostetaan korkeammalla pH alueella (kuva 4). Nikkeli saostuu hydroksidiksi.
6	Suspensio vaiheesta 5 suodatetaan. Tuotteena on nikkelihydroksidipitoinen sakka.
7	Nesteseos on ympäristönäkökulmallisesti valmis poistettavaksi prosessista.

Tarkastellaan vaiheita hieman yksityiskohtaisemmin. Ioninvaihtokolonne sisältää patentin mukaan makrohuokoista anioninvaihtohartsia varustettuna kvaternäärisillä ammoniumryhmillä nitraattimuodossa. Patentti väittää, että eri hapot pystyttäisiin regeneroimaan yksittäin tässä prosessivaiheessa.

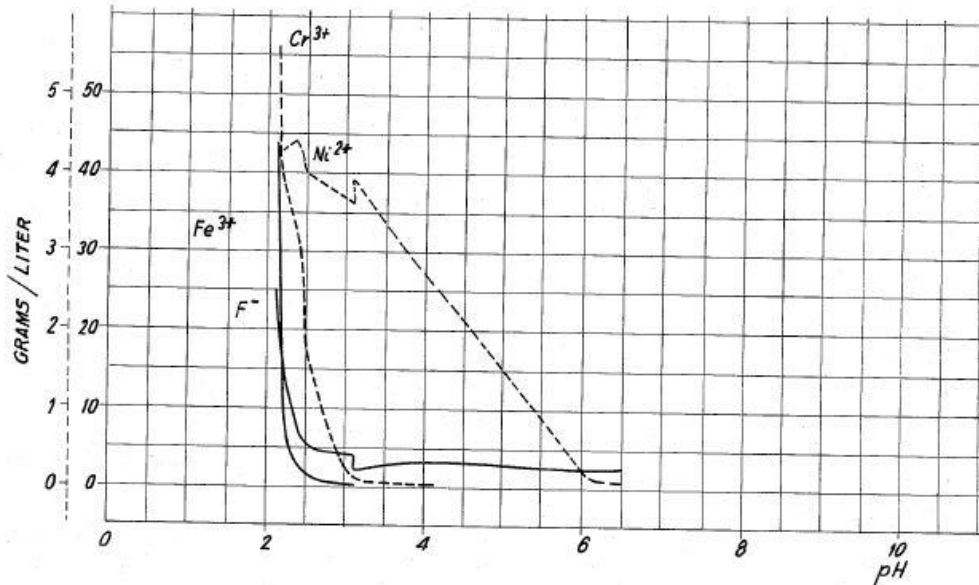
Vaiheesta yksi muodostunut metalleja sisältävä seos syötetään saostustankkiin. Seos sisältää patentin mukaan sulfaatti-ioneja tai tulee rikkihappoa lisätä tätä varten seokseen tässä vaiheessa. Saostustankkiin syötetään saostumista varten emäskomponentti. Raudan, kromin ja nikkelin selektiivinen saostus onnistuu hyvin, erilaisen liukoisuutensa vuoksi. Kuvassa 4 on esitetty esimerkkinä, Fe^{3+} -, Cr^{3+} - ja Ni^{2+} -ionien saostusalueet, jotka ovat järjestyksessä pH 2,8, 4,9 ja 9,8.



Kuva 4. Patentissa mainittujen metallianionien liukoisuuskäyttäytyminen eri pH-arvoilla.

Patentti ottaa huomioon seoksessa olevat fluoridi-ionit, jotka tekevät liuoksesta heti kompleksisemmän ja vaikuttavat yllättävän paljon seokseen. Vaikutus on se, että metallifluoridikompleksien muodostuminen täytyy ottaa huomioon. Kuva 4 ei ota huomioon fluoridin läsnäoloa, jolloin patentti esittää uuden liukoisuuskuvaajan (kuva 5) metalli-ioneille. Tämä vaikeuttaa ensimmäisen saostusalueen löytämistä raudalle ja kromille. Patentissa on kokeellisesti määritetty pH rajoiksi 2 – 5 ja optimin 2 – 4. Fluoridin läsnäolossa vaikuttaa myös se, että kalsiumfluoridi saostuu ulos seoksesta. On myös tärkeää huomioida, että sulfaatin läsnäolo synnyttää prosessille haastavaa kalsiumsulfaattia. Näin haluttu lopullinen pH arvo määrittää kuinka paljon prosessiin kannattaa syöttää emäskomponenttia. Kalsiumsulfaattia ajatellen, seoksessa kannattaa ylläpitää sulfaatin määrä 20 – 40 g/l.

Seuraava saostusvaihe, missä nikkelin saostus on päämääränä, täytyy pH pitää yli 5:n, mutta alle 11:ssä. pH:n ollessa yli 11, nikkeli alkaa liueta takaisin. Patentti painottaa kokeellisia testejä alueiden määrittämistä varten. Emäksenä toisessa saostusvaiheessa voidaan patentin mukaan käyttää natrium- ja kaliumhydroksidia. Vaihe saostaa pääosin nikkelihydroksidia, mutta on mahdollista optimoida nikkelioksidille.



Kuva 5. Patentissa mainittujen metallianionien pitoisuudet eri pH:ssa. Fluoridi-ioneja liuoksessa on 25 g/l.

2.2.3 Metallien erotus kalkkisaostuksella (FI 115533 B)

Nyman, Hultholm, Salmi ja Sivonen hyväksyttivät vuonna 2005 patentin liittyen metallien poistoon vesiliuoksesta kalkkisaostuksella, jolla on samanlaisia piirteitä patentin 3,800,024 kanssa. Merkittävänä erona on, että liuos saostetaan kerralla helposti laskeutuvaksi ja suodattuvaksi metallihydroksidi- ja kipsisakaksi. Kalsiumsulfaatti, kipsi, onnistutaan saostamaan irrallisiksi kiteiksi kipsikerroksen sijaan, mikä on merkittävä saavutus. Esitetyllä innovaatiolla onnistutaan peittauksessa syntyvien elektrolyyttiliuoksen ja peittauksen huuhteluvesien käsittelyssä.

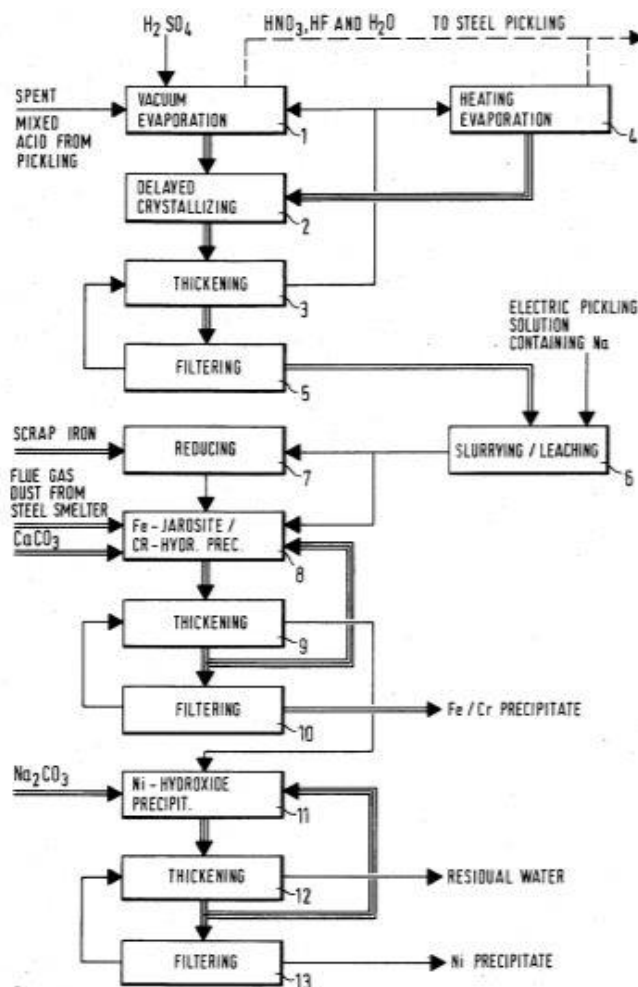
Menetelmällä onnistutaan kalkkiyhdisteen, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, avulla neutraloida erityisesti rautaa ja nikkeliä sisältävät vesiliuokset. Patentti esittelee mekanismin, jossa sarjaan ajettuja neutralointireaktoreita toimivat saostusympäristönä. Ensimmäisen optimi pH on 10,5 – 11,5 ja toisen hieman alempi 9,5 – 10,5. Patentissa huomautetaan, että liuoksen puhdistuminen tehostuu, kun pidetään 1 - 1,5 pH astetta korkeammalla kuin tavanomaisesti eli verrattuna kuvaan 4, missä nikkelin liukoisuus käyrä osoittaa 9,8.

Syöttö reaktoreihin kannattaa syöttää liuos pintaan, suunnaten kohti keskustaa. Kipsin muodostusta ajatellen, kipsipitoisuus säädetään 10 – 50 g/l. Tämä on optimi ajatellen irrallisten kiteiden muodostusta. Kun reaktorista edetään, syöte pumpataan

laskeutussakeuttimelle, johon lisätään myös flokkulanttikemikaalia auttamaan kiteiden laskeutumisessa. Patentin mukaan on huomattu hyväksi kierrättää alitetta 5 – 15 kertaa ennen kuin syöte poistetaan pohjan kautta suodattimelle ja edelleen ulos prosessista. On hyvä lisätä, että koko prosessi toimii hyvin laajalla lämpötila-alueella 5 – 95 °C.

2.2.4 Peittaushappojen regenerointi sekä hydroksidisaostus (4,526,650)

Blomquist, Saarela, Pouru, Nyman, Lindroos, Koivunen ja Fugleberg (1984) patentti esittelee menetelmän erottaa fluorivety- ja typpihapon liuoksesta hyödyntämällä vahvempaa happoa, rikkihappoa. Lisäämällä rikkihappoa, heikommat hapot voidaan tislata ulos liuoksesta rikkihapon jäädessä liuokseen ja lisäksi liuokseen liuenneet metalli-ionit voidaan saostaa hyödyntämällä rikkihappoa. Menetelmä mahdollistaa prosessin toimimisen jatkuvatoimisesti. Suurena hyötynä menetelmässä on se, että syntynyt metallisakka on liukenemattomassa muodossa ja samalla nikkeli voidaan erottaa sakasta. Prosessin vaiheet on kuvattu kuvassa 6.



Kuva 6. Patentin 4,526,650 esittämä käytettyjen happojen regenerointiprosessi.

Syventyksen tarkemmin prosessin yksityiskohtiin, menetelmässä kerrotaan käytetyn peittaushapon eli syötehapon pitoisuuksiksi: HNO_3 100 g/l, HF 30 g/l, Fe 30 – 50 g/l, Cr 6 – 10 g/l ja Ni 6 – 10 g/l. Syötehappo syötetään yhdessä rikkihapposeosta muistuttavan palautushapon kanssa ensin vakuumihaihduttimeen. Liuosta lämmitetään lämmönvaihdinkierron avulla 80 °C asteiseksi. Haihduttimessa rikkihapon pitoisuus on noin 60 massa-%. Korkeasta rikkihappopitoisuudesta johtuen metalli-ionien ja fluoridi- ja nitraattiryhmien välille syntyneet sidokset katkeavat ja syntyy metalli-ionien ja sulfaatti-ionien välisiä yhdisteitä. Vapautuneet fluoridi- ja nitraattiryhmät muodostavat neutraaleja fluorivetyhappo- ja typpihappomolekyylejä, jotka näissä olosuhteissa haihtuvat ulos nesteestä.

Jatkuvatoimisen kiteytysprosessin kehittäminen metallisulfaateille on osoittautunut haasteelliseksi, sillä seoksen ominaisuudet muuttuvat helposti viskoottisiksi. Patentissa huomioidaan vaikeudet nikkelin ja kromin saostuksessa, sillä ne muodostavat keskenään ketjumaisia sulfaattikomplekseja. Näiden kompleksien hajottaminen on avainasemassa onnistuneelle kiteytykselle. Innovaatiossa huomattiin, että tarpeeksi korkea lämpötila ja rikkihappopitoisuus onnistuu hajottamaan nämä sulfaattikompleksit. Tarkat määreet ovat 150 – 220 °C ja 70 – 85 %.

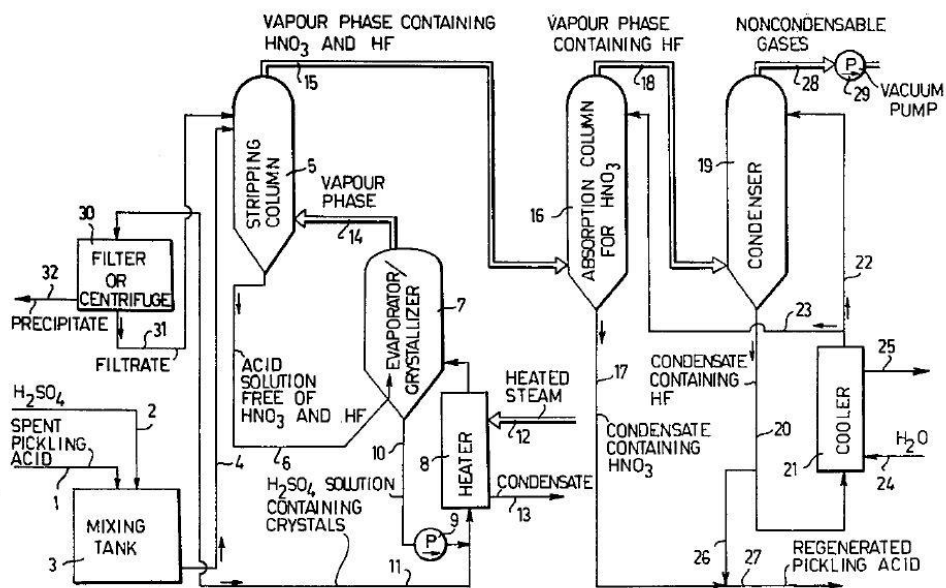
Patentin mukaan raudan saostuminen havaittiin tapahtuvan 60 % rikkihappopitoisuudessa. Tärkeänä lisähavaintona oli se, että kromipitoisuus liuoksessa on pidettävä alle 15 g/l tai muulloin se häiritsee raudan saostumista. Komplekseja varten ehdotetaan niin sanottua uppokuumenninta, jonka rikkihappopitoisuus on 80 % ja 170 – 180 °C lämpötila. Kierrosta osan liuoksen kierrätys uppokuumennin kautta huomattiin toimivan oivana tapana säätää kromin pitoisuutta liuoksessa. Kuumentimen on tarkoitus olla mahdollisimman pieni ja siitä on tarkoitus kierrättää takaisin kiteytyskiertoon prosessoitu liuos. Patentissa kerrotaan, että haihduttimesta on ylivuoto kiteyttimeen, jossa noin 70 – 90 % raudasta ja 20 – 60 % kromista kiteytyy. Nikkelin sanotaan pysyvän liuenneena emäliuoksessa. Kiteyttimeltä seos pumpataan sakeuttimelle, josta ylite virtaa ylivuotona takaisin pakkokierrolla haihduttimeen ja alite siirretään suodatettavaksi.

Vaiheen viisi, suodatus, jälkeen on pyrkimyksenä saostaa metallit ulos liuoksesta. Vaikka rauta saostuukin ulos jarsiittina, täytyy osa raudasta pelkistää (vaihe 7) rauta(III):sta rauta(II):ksi. Itse liuotusvaiheessa (vaihe 6) hyödynnetään elektrolyyttipeittauksessa saatua natriumsulfaattia. Jarsiitin saostusreaktiosta myös kromi(VI) pelkistyy kromi(III):ksi, joka on ympäristönäkökulmasta hyvä asia. Kromi myös saostuu ulos liuoksesta hydroksidina $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Liuoksen pH on ensin 1 – 2 välillä, kunnes se nostetaan 2 – 4,5 välille, minkä seurauksena raudan saostuminen päättyy. Enää on edessä sakeutus ja suodatus. Nikkeli pysyy vielä liuenneena liuoksessa. Tätä varten pH alue tulee nostaa korkealle, 8 – 10. Patenti ehdottaa emäkseksi natriumkarbonaattia. Myös nikkeliä odottaa vielä sakeutus ja suodatus.

2.2.5 Käytettyjen peittaushappojen regenerointi (4,255,407)

Puurusen (1979) kehittämä menetelmä keskittyy käytettyjen peittaushappojen regenerointiin. Esitetyssä menetelmässä on tiettyjä ominaispiirteitä verrattuna jo käsiteltyihin. Syvennytään seuraavaksi menetelmän yksityiskohtiin.

Ennen prosessia happoliuokseen lisätään vahvempaa happoa, jonka avulla heikommät hapot haihtuvat. Haihtumisessa käytetään strippauskolonnia, joka toimii alipaineessa. Haihtuneet hapot jatkavat absorptio- ja lauhdutustorneihin. Prosessikaavio on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Patentin 4,255,407 prosessikaavio.

Vahvempi happo, jota sekoitetaan käytettyihin peittaushappoihin ennen prosessiin syöttöä, on patentin innovaatioissa rikkihappo. Syöte korreloi suodatuksen jälkeen poistuvan rikkihapon määrän kanssa. Prosessissa pyritään pitämään 60 % rikkihappopitoisuus.

Strippauksen jälkeen alite, joka sisältää suurimmalta osin metallisuoloja, jatkaa haihdutuskiteyttimeen. Metallisuolat jatkavat kiteytymistään sulfaattisuoloiksi, minkä jälkeen seokseen syntynyt suola voidaan erottaa suodattimella tai sentrifugilla.

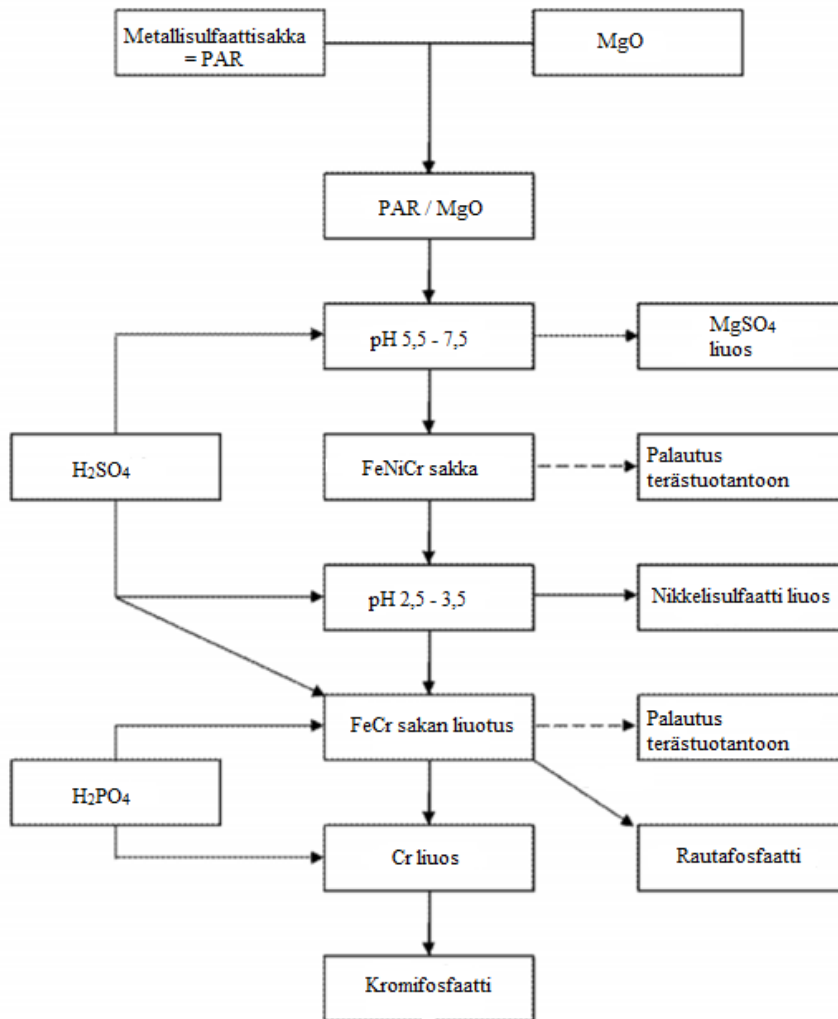
2.2.6 Yhteenveto

Yhteisinä piirteinä kaikissa tarkastelluissa patenteissa on prosessien kaksivaiheisuus, hapoille on oma haihdutuskiertonsa ja syntyville suoloille kiteytyskierto. Fluorivetyhapon ja typpihapon erotuksen toteuttamisessa oli eroavaisuuksia, mutta lähes kaikissa haihdutus onnistui vakuunikolonissa vahvemman hapon ollessa läsnä. Tuotteena oli lopuksi kaikissa vaihtoehdoissa sulfaatti- tai hydroksidisuoloja. Kolmen eri hapon hyödyntäminen vaikutti olevan peittäusprosessia ajatellen paras vaihtoehto. Sen sijaan regenerointiprosessien paremmuutta on haastavaa arvioida.

2.3 Metallisulfaattisakan käsittely (US 2019/0119780 A1)

Peittaushappojen regeneroinnissa syntyvä metallisulfaattisakka tulisi edelleen käsitellä ja hyödyntää eri menetelmin. Metallisulfaattisakan käsittelyä on tarkasteltu muun muassa patentissa US 2019/0119780 A1. Crisolteq Oy on toteuttanut Tornion terästehtaalte metallisulfaattisakan käsittelyyn patentin pohjalta käsittelyprosessin.

Prosessi keskittyy arvokkaiden metallien talteenottoon regenerointiprosessin sulfaattisakasta. Prosessin ytimessä on menetelmä neutralisoida sakka magnesium yhdisteellä, esimerkiksi magnesiumoksidilla tai magnesiumhydroksidilla. Hyödyllistä on se, että neutralointireaktion lopputuotteena syntyy magnesiumsulfaattia, mikä on yleisesti käytössä paperiteollisuudessa, esimerkiksi valkaisuvaiheessa (Karhu 2010, Kokki 2015). Prosessissa syntyvät metalliyhdisteet ovat nikkelisulfaatti, kromi- ja rautafosfaatti. Prosessin lohkokaaavio nähdään kuvassa 8.



Kuva 8. Sakkakäsittelyn prosessikuvaus.

Kuvassa 8 esitetystä prosessikuvauksesta huomataan, että metallisulfaattisakka sekoitetaan magnesiumoksidin kanssa neutraalissa pH:ssa. Prosessin ensimmäisen vaiheen pH-aluea voidaan säätää lisäämällä rikkihappoa. Syntynyt magnesiumsulfaatti suodatetaan liuksesta pois ja saostumana saadaan FeCrNi-sakka. Katkoviivoilla merkityistä virroista huomataan, että prosessivaiheesta syntynyt FeCrNi-sakka voidaan myös syöttää sellaisenaan metalliteollisuuden prosessien käyttöön tai jatkaa selektiiviseen jatkokäsittelyyn, joka on tietysti prosessin pääreitti. Prosessi jatkuu sekoittamalla sakkaan vettä, jolloin se muuttuu juoksevammaksi. Seuraavan prosessivaiheen pH-alue säädetään rikkihapolla alas, luokkaan 2,5 – 3,5 saostaen näin nikkelin ulos liuksesta nikkelisulfaattina. Nikkelisulfaatti suodatetaan prosessista ulos ja jäljelle jäävä FeCr-sakka jatkaa seuraaviin prosessivaiheisiin. Juoksutusta veden avulla jatketaan ja liuksen pH säädetään edelleen matalammaksi, pH:n ollessa noin 0,5 – 1. Tämä mahdollistaa kiinteiden aineiden liukenemisen. Seos jäähdytetään

mielellään 3 – 10 °C asteen lämpötilaan ja stoikiometrinen määrä arvioidun rautamäärän verran lisätään fosforihappoa. Kun pH alue vielä säädetään magnesiumyhdisteen avulla sopivaksi, eli noin 2,5 – 3,0, rauta saadaan seoksesta ulos kiinteänä rautafosfaattina. Näin rautafosfaatin muodostamat kiteet voidaan suodattaa ulos seoksesta. Hyödyntäen lisäksi metalli-ionien erilaista käyttäytymisestä eri pH-alueilla, toistamalla seuraava vaihe pH:n ollessa 4,0 – 6,0, saadaan kromi seoksesta ulos kromifosfaattina. Tärkeänä erona raudan ja nikkelin saouksessa on se, että pH:n lisäksi liuoksen lämpötilaa joudutaan nostamaan, mieluusti 50 – 60 °C asteiseksi. Näin myös kromi saadaan fosfaattina erotettua ulos prosessista.

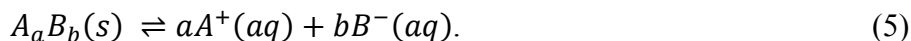
3 KITEYTYYS

Aiemmissä kappaleissa esiteltiin tekniikoita terästeollisuuden kylmävalssauksessa käytettyjen peittaushappojen regenerointiin. Keskiössä kaikissa näissä tekniikoissa on ottaa talteen tai erottaa metallit regenerointiprosessiin saapuvista käytetyistä peittaushapoista. Tätä prosessia voidaan kuvata, kuten mainittu, kiteytys- tai saostusprosessiksi. Saostusprosessin tärkein ja monimutkaisimmin toimiva prosessiyksikkö on kiteytin. Tämän kappaleen pyrkimyksenä on valaista lukijalle aiheeseen liittyvää sanastoa, lainalaisuuksia ja riippuvuussuhteita, toimien siten kokeellisten pohdintojen tukena. Työn kokeellinen osuus suoritetaan regenerointiprosessin kiteytysvaihetta tarkastelemalla.

Kiteytystä tarkasteltaessa hyödynnetään pääasiassa Seppo Palosaaren kirjoittamaa *Kiteytys*-nimistä teosta vuodelta 1978. Teoksessa on käytetty suurta määrää aiheeseen liittyvää tieteellistä kirjallisuutta ja lisäksi teosta on käytetty Otaniemessä nykyisessä Aalto yliopistossa opetusmateriaalina. Palosaaren materiaali painottuu kuitenkin kahteen muuhun teokseen, Warrel L. McCabe'n *Unit Operation of Chemical Engineering* (1956), sekä Alan D. Randolphin kirjoittamaan teokseen nimeltä *Theory of Particulate Processes* (1971). Teoksien rinnalle tässä kappaleessa tuodaan vuosikymmeniä myöhemmin ilmestynyt Mullin, J. *Crystallization and Precipitation* (2003), joka on osa teosta *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

Yleisesti, kiteytys on prosessi, jossa kiinteitä partikkeleja muodostuu kaasusta, sulasta tai liuoksesta. Näiden partikkeleiden tuottaminen on mahdollista haihduttamalla liuotinta, jäädyttämällä liuosta, lisäämällä ylimäärin suolaa liuokseen tai kemiallisen reaktion avulla. Koska suurin osa kemianteollisuuden tuotteista on kiteisessä kuivassa muodossa, on kiteytysprosessi tärkeä yksikköprosessi kemianteollisuudessa. Verrattuna muihin erotusprosesseihin, etuna kiteytysprosessissa on se, että käyttämällä sitä voidaan pienellä energiankulutuksella saada tuotettua puhdasta tuotetta. Kääntöpuolena on tosin se, että kiteytys itsessään on haastava ja monimutkainen prosessi. Sen toimintaan vaikuttavat niin virtausdynamiikka, sekoitusolosuhteet, suspension hallinta, lämmön- ja aineensiirto kuin kidekinematiikka. (Palosaari 1996)

Aluksi on hyvä tarkastella peruskäsitteitä kiteytymisen toimintaan vaikuttavista ilmiöistä. Tärkeimpänä alkuehtona kiteiden muodostumiselle on se, että liuoksen tulisi olla ylikylläistä. Ylikylläisyyteen liittyviä ilmiöitä voidaan kuvata alkuaineiden A ja B muodostaman A_aB_b -suolan liukenemisreaktion pohjalta:



Tiedetään, että liuos on kylläinen, kun siihen ei tietyssä lämpötilassa liuotettavaa ainetta, kuten tässä A_aB_b -suola, voida liuottaa enempää. Nostettaessa liuotettavan aineen pitoisuutta edelleen, liuosta kutsutaan ylikylläiseksi. Määrä, jota liuotettavaa ainetta voidaan liuottaa liuokseen, voidaan kuvata suolan muodostavien ionien pitoisuuksien tulona eli liukoisuustulona k_s :

$$k_s = [A^+]^a[B^-]^b. \quad (6)$$

Samoin merkitään myös ionituloa Q , mutta suurena erona on se, että ionitulo saa lukuarvoja ennen kylläisyyden saavuttamista ja sen jälkeen. Kuvaten näin, tapahtuuko liuoksessa suolan saostumista vai ei. Yleisesti voidaan sanoa, että mikäli $Q > k_s$, liuoksessa tapahtuu saostumista ja kun $Q < k_s$, on suola vielä liukoisessa muodossa. Ylikylläisyysaste voidaan määrittää, kun tarkasteltavan liuoksen konsentraatiosta vähennetään juuri tasapainossa olevan kylläisen liuoksen konsentraatio. (Mullin 2003)

Ylikylläisyydellä on myös vaikutusta syntyvien kiteiden kokojakaumaan. Tarkastellaan kiteytintä, jota ajetaan vakiotuotantonopeudella ja tavoitteena on saada tuotteeksi sama koostumus riippumatta viipymäajasta. Tämä on mahdollista vaikuttamalla ylikylläisyysasteeseen. Korkeampi ylikylläisyysaste kasvattaa ydinten muodostumisnopeutta, jolloin saadaan kiteitä tuotettua saman verran lyhyemmässä ajassa kuin pienemmällä ylikylläisyysasteella. (Palosaari 1978)

Liuoksen ylikylläisyys luo pohjan suotuisille olosuhteille kiteen muodostumiselle. Tätä kiteytymisen muodostumista kutsutaan nukleaatioksi. Mullin (2003) mukaan nukleaation kuvaamiseen on kehitetty useita erilaisia, mutta karkeasti jaoteltuna yleisimpiä mekanismeja ovat primäärinen ja sekundäärinen nukleaatio. Primäärinen nukleaatio tapahtuu ilman, että kiteitä on liuoksessa ja sekundäärinen taas niiden läsnäollessa. (Mullin 2003)

Tarkastellaan seuraavaksi kiteyttimen toimintaa Palosaaren (1978) mukaisesti. Aloitetaan kiteyttimen tarkastelu ajan suhteen vakio-tilassa olevassa jatkuvatoimisessa täysin sekoitetussa reaktorissa. Reaktorissa oletetaan siis, ettei siinä ole pitoisuus- tai lämpötilagradientteja. Reaktorissa olevalle kideytymien populaatiolle pätee yleisesti yhtälö (7) (McCabe 1956, Palosaari 1978):

$$\frac{d(Gn)}{dL} + \frac{n}{\tau} = 0, \quad (7)$$

missä n on populaatiotiheys [$\frac{\text{kgpl}}{\text{m}^3}$],
 τ on kiteyttimen viipymäaika [s],
 G on kasvunopeus [$\frac{\text{kgpl}}{\text{s}}$] ja
 L on kidekoko, partikkelihalkaisija [m].

Samaa asiaa, mutta eri näkökulmasta tarkastellaan Mullin (2003) käsittelemänä myöhemmin johdettuna yhtälössä (12). Jos partikkelin kasvunopeus on riippumaton sen kidekoosta, yhtälö (7) voidaan saattaa seuraavaan muotoon:

$$G \frac{dn}{dL} + \frac{n}{\tau} = 0. \quad (8)$$

On yleisesti tiedossa, että mikäli kiteiden kasvunopeus on riippumaton kiteiden koosta, sitä voidaan merkitä ΔL :nä dL :n sijaan. Tätä kutsutaan myös McCabe'n laiksi. Tämä oletus on useasti voimassa. (Palosaari 1978)

Tarkastellaan tilannetta, jossa kiteyttimen liuoksessa on määrittelemätön määrä n^0 ydinkiteitä sekä näiden halkaisijat ovat häviävän pieniä. Tällä tarkoitetaan siis niin sanottuja nollakiteitä. Yhtälön (12) mukainen muoto voidaan saavuttaa integroimalla yhtälöä (7) seuraavin välivaihein:

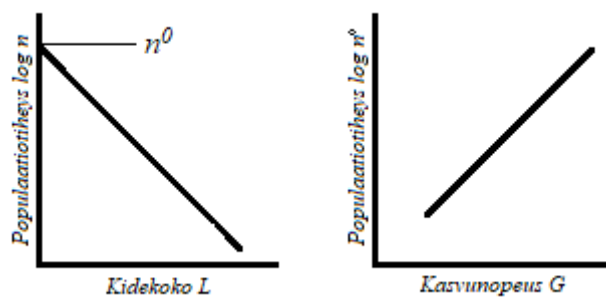
$$G \frac{dn}{dL} + \frac{n}{\tau} = 0 \Leftrightarrow G \frac{dn}{dL} = -\frac{n}{\tau} \Leftrightarrow \frac{dn}{n} = -\frac{dL}{G\tau}; \quad (9)$$

$$\int_{n^0}^n \frac{dn}{n} = \int_0^L -\frac{dL}{G\tau} \Rightarrow \ln(n) - \ln(n^0) = -\frac{L}{G\tau} \Leftrightarrow \ln(n) = -\frac{L}{G\tau} + \ln(n^0); \quad (10)$$

$$\Rightarrow \ln(n) - \ln(n^0) = -\frac{L}{G\tau} \Leftrightarrow \ln(n) = -\frac{L}{G\tau} + \ln(n^0); \quad (11)$$

$$\Leftrightarrow n = n^0 e^{\left(-\frac{L}{G\tau}\right)}. \quad (12)$$

Kun populaatiotiheyttä n merkitään y :llä ja $\frac{L}{G\tau}$:ä x :llä, tätä mallia (12) seuraavan kiteytysprosessin populaatiotiheyden tulisi olla lineaarisesti verrannollinen $\frac{L}{G\tau}$:stä (Palosaari 1978). Tilannetta voidaan kuvata myös kuvan 9 mukaisesti. Erot merkinnöillä n ja n^0 on tärkeää ymmärtää, n kuvastaa kiteiden populaatiotiheyttä ja n^0 kideytymien populaatiotiheyttä (Mullin 2003). Toinen kertoo syntyvien kideytymien määrästä ja toinen kiteiden kasvusta.



Kuva 9. Vasen kuva kuvastaa kiteiden kidekokojakaumaa ja oikea nukleaatiota ja kasvukinetiikkaa. Muokattu alkuperäisestä lähteestä Mullin (2003).

Kiteytysprosessissa voidaan ajatella kiteiden kasvun ja kideytymien muodostumisen eli nukleaation tapahtuvan samanaikaisesti näiden vuorovaikuttaessa toisiinsa. Molemmilla on myös suuri vaikutus kidekokojakaumaan. (Mullin 2003)

Populaatiotiheys n voidaan myös määrittää kokeellisesti. Yleisimmin käytössä on seula-analyysi, jossa tietty tilavuus emäliuosta juoksetetaan eri kokoisista rei'istä koostuvien seulaverkkojen läpi. Näin liuoksessa olevat kiteet jakautuvat painonsa ja muotonsa mukaisesti eri seuloille. Liuoksessa olevien kiteiden populaatiotiheys voidaan analyysin jälkeen matemaattisesti määrittää Randolphin ja Larsonin kehittämällä yhtälöllä (13) (Palosaari 1996).

$$n(L) = \frac{M\Delta W}{\rho k_v \bar{L}^3 \Delta L}, \quad (13)$$

missä M on kiteiden massa tilavuusyksikössä [$\frac{\text{kg kiteitä}}{\text{m}^3}$],
 ΔW on paino-osuus kaikista kiteistä,
 ρ on tiheys [$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$] ja
 k_v on kiteen tilavuusmuotokerroin.

Kokeellisen määrittelyn jälkeen voidaan populaatiotiheys ja kasvunopeus G määrittää, kunhan kasvunopeutta varten on tiedossa kiteytymisen viipymäaika. Kun kiteytymisessä vallitsevista parametreista edellä mainitut kaksi on määritetty, voidaan laskennallisesti selvittää kiteytymisessä syntyvien kiteiden muodostumisnopeus B . Ytimien muodostumisnopeus B^0 [$\frac{\text{kpI}}{\text{m}^3 \text{s}}$] voidaan edelleen laskea yhtälöstä (Mullin 2003):

$$B^0 = \left. \frac{dN}{dt} \right|_{L \rightarrow 0} = \left[\left(\frac{dN}{dL} \right) \left(\frac{dL}{dt} \right) \right] \Big|_{L \rightarrow 0} = G_0 n^0, \quad (14)$$

missä B^0 on kideytymien muodostumisnopeus [$\frac{\text{kpI}}{\text{m}^3 \text{s}}$].

Tilanteessa pätee, niin kuin edellä, McCabe'n laki. Kideytymien muodostumisnopeus on epälineaarisesti riippuvainen ylikylläisyysasteesta. (Palosaari 1978)

Palaten ytimienmuodostumisnopeuteen B , on hyvä huomioida seuraavaa. Ytimien muodostumiselle ovat tärkeitä kidesuspension ominaisuudet. Samoin vaikuttaa myös kidesuspension virtausolosuhteet kiteytymisessä, joihin voidaan vaikuttaa esimerkiksi kiteytymisen sekoittajan lapojen kierrosnopeudella, joka taas on verrannollinen sekoitustehoon. Sekoittajan tarkoituksena on ylläpitää tätä kidesuspensiota suspendoituneena. Sekoituksen ei tulisi olla kuitenkaan liian voimakasta, koska sekoituksen ollessa riittävää, luodaan suspensioon rajapinta kiteiden hallitulle kiteytymiselle. Tällainen sekoitus onnistuu pienimmällä mahdollisella turbulenttisella sekoitusnopeudella. Käytännössä sekoittimena voidaan käyttää suoralapasekoitinta, jonka lavat on käännetty hieman viistoon. Sekoitus on tärkeä määrittää kiteytymisessä esiintyvän suurimman kidekokoon perusteella. Ytimien kasvunopeuden G ,

kidesuspension viipymääajan kiteytymisessä τ sekä ydinten populaatiotiheyden n^0 välistä riippuvuussuhdetta voidaan tarkastella seuraavan yhtälön (15) kautta. (Palosaari 1978)

$$n^0 = \frac{M}{6\rho k_v (G\tau)^4}. \quad (15)$$

Tästä kappaleesta voidaan yhteenvetona todeta, että kiteytysprosessi voidaan jakaa periaatteessa kolmeen vaiheeseen. Ensin luodaan ylikylläinen tila, joka voidaan saavuttaa jäähdyttämällä, haihuttamalla, alentamalla painetta tai toteuttamalla kemiallisen reaktion. Toisena on kideytymien syntyminen nukleaation kautta, mitä seuraa kolmas vaihe, jossa kiteet pyritään kasvattamaan. Toisaalta kiteytysprosessin toiminta on riippuvainen hyvin suuresta joukosta erilaisia parametreja. Näihin parametreihin ja edelleen kiteytyksen toimintaan voidaan siten vaikuttaa esimerkiksi lämmön- ja aineensiirtoon liittyvillä tekijöillä. Seuraavaksi työssä tarkastellaankin lämmön- ja aineensiirron tapahtumia, jotka ovat keskeisesti läsnä regenerointilaitosten haihdutus- ja kiteytysprosesseissa.

4 LÄMMÖN- JA AINEENSIIRTO

Tässä työssä käsitellään regenerointiprosessia, jossa käytettyjä peittaushappoja otetaan talteen ja palautetaan peittäusprosessiin haihdutuskierron avulla, sekä jäljelle jääneestä osuudesta poistetaan metallit kiteytyskierrossa. Kiteytyskiertoon liittyvä sanasto ja lainalaisuudet tulivatkin jo tutuiksi edellisessä kappaleessa. Niin haihdutuskierto, kuin kiteytyskierto sisältävät paljon tapahtumia, joissa lämmön- ja aineensiirrolliset lainalaisuudet pätevät. Työn soveltavassa osassa käsitellään kiteytyskierron yhden lähtöaineen, rikkihapon, syöttölämpötilan vaikutusta kiteyttimen toimintaan, sekä sitä, miten rikkihapon syötön lämpötilaan voidaan vaikuttaa. Näiden tapahtumien arvioimiseksi on tärkeää käsitellä lämmön- ja aineensiirrollisia lainalaisuuksia.

Lämmönsiirto voidaan jakaa tapahtumismekanismien pohjalta kolmeen pääryhmään: johtuminen, konvektio ja säteily. Käytännössä aina, kun lämmönsiirtoa tapahtuu, tapahtuu se yhdistelmänä edellä mainituista mekanismeista. Ainoastaan lämmönsiirron mekanismien suhteelliset merkittävyydet muuttuvat. (Welty 2015) Tässä työssä ei käsitellä säteilylämmönsiirtoa, koska sen merkitys tarkasteltavissa kohteissa on hyvin vähäinen johtuen lähellä huoneenlämpötilaa olevista lämpötiloista. Kappaleen tarkoituksena on luoda pohjaa lukijalle ymmärtämään peruskäsitteet lämmönsiirrosta erityisesti putkistojen saattolämpökontekstia silmällä pitäen.

Kun neste virtaa putkessa, siihen vaikuttaa erilaiset tekijät. Nämä tekijät tulee ottaa huomioon, kun on tarkoitus tarkastella, mitä vaikutuksia putkistoon tehtävillä muutoksilla, niin venttiilien, kuin sensorien lisäämisellä, on putkistossa tapahtuviin ilmiöihin. Peruskäsitteitä ovat putkistossa virtaavan fluidin energiatase ja siihen vaikuttavien tekijöiden kuvaaminen, johon kiinteästi liittyvät Bernoullin yhtälö sekä putkiston eri osissa tapahtuvat energiahäviöt eli niin sanotut paikallishäviöt. Paikallishäviöitä käsittelevä osuus tukeutuu Frank M. White'n teokseen *Fluid Mechanics* (1986).

4.1 Lämmönsiirron käsitteitä

4.1.1 Johtuminen (Welty 2015)

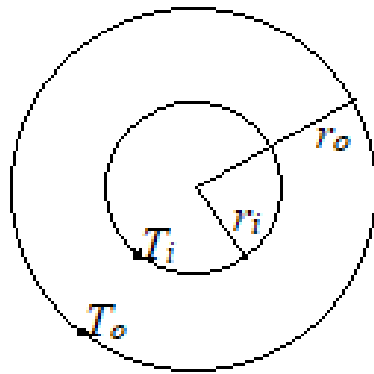
Kun energia välittyy johtumalla, se tapahtuu kahdella eri mekanismilla. Ensimmäinen mekanismi on molekyylien välinen vuorovaikutus, jota voidaan kuvata tapahtumana, missä molekyylit, jotka sijaitsevat korkeammalla energiatasolla antavat energiaa toisille alemmalla tasolla olevalle molekyyyleille. Tätä tapahtuu kaikkialla, missä on havaittavissa lämpötilagradientti niin kiinteän, nesteen, kuin kaasun läsnä ollessa. Toinen mekanismi tapahtuu vapaiden elektronien kautta. Tämä on ensisijaisesti puhtaiden metallien välillä tapahtuvaa. Johtuminen on tällöin suoraan verrannollinen vapaiden elektronien määrään. Fourier esitti vuonna 1822 yhtälön (16) lämpövuolle x -koordinaatin suunnassa, $\frac{q_x}{A}$, kuvastamaan lämmönsiirron tapahtumaa johtumalla:

$$\frac{q_x}{A} = -k \frac{dT}{dx} \quad (16)$$

missä q_x on lämpövirta x -koordinaatin suunnassa [W],
 A on lämmönsiirtopinta-ala [m^2],
 $\frac{dT}{dx}$ on lämpötilagradientti x -koordinaatin suunnassa [$\frac{K}{m}$],
 k on aineen lämmönjohtavuuskerroin, [$\frac{W}{mK}$] ja
 T on lämpötila [$^{\circ}C$].

Negatiivinen merkki yhtälössä (16) merkitsee sitä, että lämpövuoto tapahtuu käänteisesti lämpötilagradientin suuntaan. Yhtälöön (16) viitataan yleensä Fourier'in ensimmäisenä lakina. Aineen ominaisuuksien ollessa homogeeniset kaikkialla tarkasteltavassa tilassa voidaan sanoa, että aineen lämmönjohtavuuskerroin k , on koordinaatiston suunnista riippumaton muuttuja. Sen sijaan, jos tarkasteltavassa tilassa olosuhteet vaihtelevat tai tilassa on useita ominaisuuksiltaan poikkeavia aineita, on lämmönjohtavuuskerroin myös paikasta riippuvainen. Eri puhtaiden aineiden lämmönjohtavuuskertoimille on kirjallisuudessa saatavilla runsaasti tietoa. Myös lämmönjohtavuudelle on saatavilla sen lämpötilariippuvuutta kuvaavaa dataa. Tämän työn soveltavaa osuutta ajatellen, on hyvä mainita, että nesteiden johtumiselle on haastavaa löytää yksinkertaistettua kineettistä teoriaa, sillä nesteiden molekulaarista käyttäytymistä ei täysin ymmärretä.

Saattolämmöllä, eli putkiston ympärille asennetulla erillisellä lämmönlähteellä, tarkoitetaan mekanismia, jolla pystytään vaikuttamaan fluidin virtauslämpötilaan, sekä pitämään putkisto kylmissä olosuhteissa sulana. Tarkastellaan käytännön esimerkkinä pohjustamaan saattolämpökappaleen lämmön siirtymistä teräsputken radiaalisessa suunnassa johtumalla (Welty 2015, s.202). Systeemin rakenne on kuvan 10 mukainen. Kuvassa 10 r_i on putken sisäsäde ja r_o on putken kokonaissäde. Lämpötila kummallakin pinnalla kuvastaa T_i sisäpinnan ja T_o ulkopinnan suhteen.



Kuva 10. Teräsputken poikkipinta-ala. Muokattu alkuperäisestä lähteestä Welty (2015).

Systeemin oletetaan olevan vakio-tilassa eli $\frac{dQ}{dt} = 0$, jossa Q on systeemin sisältämä lämpömäärä ajanhetkellä t . Lisäksi systeemin oletetaan noudattavan termodynamiikan ensimmäistä lakia eli lämpövuoto systeemiin on yhtä suuri kuin siitä lähtevä, $\frac{dQ}{dt} - \frac{dq}{dt} = 0$, energia säilyy. Kun tiedetään, että lämmönsiirto tapahtuu symmetrisesti putken säteen suuntaisesti eli radiaalisesti (r -akselin suuntaisesti), yhtälö (16) muokkautuu silloin muotoon:

$$\frac{q_r}{A} = -k \frac{dT}{dr}, \quad (17)$$

ja putken ulkopinta-ala A ollessa säteen r etäisyydellä $A = 2\pi rL$, jolloin yhtälö (17) muokkautuu muotoon:

$$q_r = -k2\pi rL \frac{dT}{dr}. \quad (18)$$

Yhtälöstä (18) voidaan lämpövuoto ratkaista integroimalla:

$$q_r \int_{r_i}^{r_0} \frac{dr}{r} = -2\pi kL \int_{T_i}^{T_0} dT = 2\pi kL \int_{T_0}^{T_i} dT; \quad (19)$$

$$q_r \ln \frac{r_0}{r_i} = 2\pi kL(T_i - T_0); \quad (20)$$

$$q_r = \frac{2\pi kL}{\ln \frac{r_0}{r_i}} (T_i - T_0). \quad (21)$$

missä L on putken pituus [m].

4.1.2 Konvektio

Konvektiolla tapahtuva lämmönsiirto vaatii pinnan ja viereisen fluidin, joiden välillä lämmönsiirto tapahtuu. Newton esitti vuonna 1701 yhtälön konvektiolle muotoa (22) (Welty 2015):

$$\frac{q_k}{A} = h\Delta T, \quad (22)$$

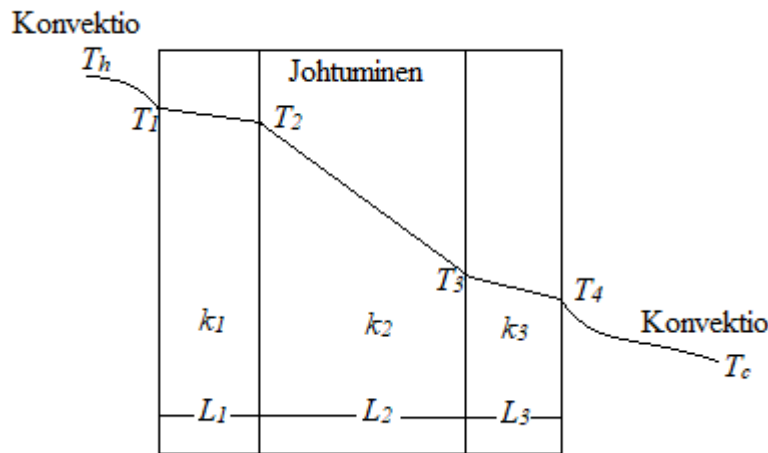
missä q_k on konvektiivinen lämmönsiirto [W] ja

h on konvektiivinen lämmönsiirtokerroin [$\frac{W}{m^2}$].

Konvektiivista lämmönsiirtoa tapahtuu esimerkiksi, kun kaasu tai neste virtaa eri lämpötilassa olevan kiinteän kappaleen ohi. Konvektio voidaan jakaa kahteen kategoriaan; pakotettuun ja vapaaseen konvektioon. Pakotetussa konvektiossa fluidin liikkeen on aiheuttanut jokin ulkoinen tekijä, kuten esimerkiksi pumppu tai puhallin. Vapaa konvektio aiheutuu taas nostovoimista, jotka johtuvat lämpötilaeroista fluidissa. Konvektiiviseen lämmönsiirtoon liittyviä ongelmia ratkotaan tyypillisesti empiirisillä korrelaatioilla, joita saadaan empiirisistä kokeista ja dimensioanalyseistä. Yhtälön (22) q_k kuvaa lämmönsiirtoa kiinteän ja fluidin välillä. Lämmönsiirtokerroin h eroaa suuresti lämmönjohtavuuskertoimesta k , joka esiteltiin yhtälössä (16), sillä h ei ole materiaalin

ominaisuus. Sen sijaan h ei riipu ainoastaan lämpötilasta ja paineesta, vaan myös geometriasta ja virtausdynaamisista ominaisuuksista. (Serth ja Lestina 2014, s. 31)

Kuten kappaleen alussa kuvattiin, lämmönsiirto tapahtuu aina useammalla kuin yhdellä mekanismilla. Hyödynnetään edellä esitettyjä riippuvuuksia kuvan 11 tapaukseen (Welty 2015, s.206), missä lämpö siirtyy johtamalla kolmesta rakennekerroksesta koostuvan kappaleen läpi sekä konvektiolla pinnalle ja pinnalta pois pinnan ulkopuoliseen fluidiin.



Kuva 11. Lämmönsiirron tilannekuva eri mekanismeille. Muokattu alkuperäisestä lähteestä Welthy (2015).

Ratkaistaan ensin yhtälö (16) kuvan 11 mukaisessa tilanteessa:

$$\frac{q_x}{A} = -k \frac{dT}{dx},$$

$$\frac{q_x}{A} \int_0^L dx = -k \int_{T_1}^{T_2} dT = k \int_{T_2}^{T_1} dT ; \quad (23)$$

$$q_x = \frac{kA}{L} (T_1 - T_2). \quad (24)$$

Yhtälöillä 22 ja 24 on yhteinen tekijä eli q_x , jolloin yhtälöiden pohjalta voidaan kirjoittaa seuraava riippuvuus:

$$q_x = h_h A (T_h - T_1) = \frac{k_1 A}{L_1} (T_1 - T_2) = \frac{k_2 A}{L_2} (T_2 - T_3) = \frac{k_3 A}{L_3} (T_3 - T_4) = h_c A (T_4 - T_c) \quad (25)$$

$$T_h - T_1 = q_x \left(\frac{1}{h_h A} \right) \quad (26)$$

$$T_1 - T_2 = q_x \left(\frac{L_1}{k_1 A} \right) \quad (27)$$

$$T_2 - T_3 = q_x \left(\frac{L_2}{k_2 A} \right) \quad (28)$$

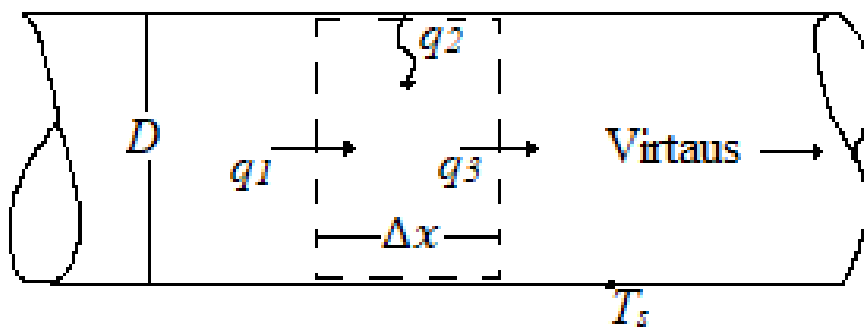
$$T_3 - T_4 = q_x \left(\frac{L_3}{k_3 A} \right) \quad (29)$$

$$T_4 - T_c = q_x \left(\frac{1}{h_c A} \right) \quad (30)$$

Joten seinämän eri puolella olevien fluidien lämpötilojen välille voidaan muodostaa yksinkertainen riippuvuus:

$$T_h - T_c = q_x \left(\frac{1}{h_c A} + \frac{L_1}{k_1 A} + \frac{L_2}{k_2 A} + \frac{L_3}{k_3 A} + \frac{1}{h_c A} \right). \quad (31)$$

Tarkastellaan seuraavaksi lämmönsiirron ilmiötä putkivirtauksessa putken pituuden funktiona kun taas edellä tarkastelu oli putken radiaalisuunnassa keskittyen putken seinämän lämmönsiirron mekanismeihin. Kuvassa 12 on esitetty putkessa virtaavalle fluidille havainnekuva. (Welty 2015, s. 294),



Kuva 12. Putkivirtausta kuvaava lämmönsiirron tilannekuva. Muokattu alkuperäisestä lähteestä Welthy (2015).

Kuvassa 12 näkyvän putkessa virtaavan fluidin lämmönsiirrolle voidaan kirjoittaa termodynamiikan ensimmäisen lain perusteella, jos lämmönsiirto säteilemällä on merkityksettömällä tasolla, seuraava riippuvuus:

$$q_1 = \rho \frac{\pi D^2}{4} v_x c_p T|_x, \quad (32)$$

missä c_p on ominaislämpökapasiteetti [$\frac{J}{kg^\circ C}$].

$$q_2 = h\pi D \Delta x (T_s - T), \quad (33)$$

$$q_3 = \rho \frac{\pi D^2}{4} v_x c_p T|_{x+\Delta x}. \quad (34)$$

Edellä esiintyvät lämmönsiirtonopeudet saadaan putken Δx pituisen elementin energiataseen kautta samaan lausekkeeseen:

$$\rho \frac{\pi D^2}{4} v_x c_p [T|_{x+\Delta x} - T|_x] - h\pi D \Delta x (T_s - T) = 0 \quad (35)$$

Muokataan lauseketta (35) yksinkertaisempaan muotoon.

$$\frac{D}{4} \frac{T|_{x+\Delta x} - T|_x}{\Delta x} + \frac{h}{\rho v_x c_p} (T - T_s) = 0. \quad (36)$$

Kun lämmönsiirtoa tarkastellaan äärettömän lyhyellä matkalla putken pituutta eli $\Delta x \rightarrow 0$, muokkautuu muotoon (37):

$$\frac{dT}{dx} + \frac{h}{\rho v_x c_p} \frac{4}{D} (T - T_s) = 0. \quad (37)$$

Tämä riippuvuus voidaan johtaa edelleen muotoon (38):

$$\frac{dT}{(T - T_s)} + \frac{h}{\rho v_x c_p} \frac{4}{D} dx = 0 \quad (38)$$

Integroidaan yhtälö (38) raja-arvojen mukaisesti koko putken pituudelle:

$$\int_{T_0}^{T_L} \frac{dT}{T - T_s} + \frac{h}{\rho v_x c_p} \frac{4}{D} \int_0^L dx = 0; \quad (39)$$

$$\ln\left(\frac{T_L - T_s}{T_0 - T_s}\right) + \frac{h}{\rho v_x c_p} \frac{4L}{D} = 0, \quad (40)$$

missä T_L on ulostulolämpötila.

Yhtälöstä (40) voidaan havaita myös Stanton'in luku $\frac{h}{\rho v_x c_p}$. Reynoldsin analogian mukaan Stanton'in luku voidaan laskea $St = \frac{C_f}{2}$. Jotta päästään kiinni kyseiseen termiin, täytyy määrittää putkessa vallitseva Reynolds'in luku sekä kitkakerroin f_f . Reynolds'in luku voidaan laskea yhtälöstä (41) (White 1986):

$$Re = \frac{d v_x}{\nu}, \quad (41)$$

missä

v_x on fluidin lineaarinopeus suunnassa x [$\frac{m}{s}$] ja

ν on fluidin kinemaattinen viskositeetti [$\frac{m^2}{s}$].

Viimeisenä tarkastellaan tilannetta, jossa 10 °C:nen vesi virtaa putkeen $1,26 \times 10^{-3} \frac{m^3}{s}$ ja putken seinälämpötila on 100 °C:ta sekä pituus 3 metriä. Arvioidaan esimerkissä putkesta poistuvan fluidin lämpötila Reynolds'in analogialla. Esimerkin systeemi näkyy kuvassa 12. Halkaisija putkelle on 2,54 cm. Käytetään kinemaattisen viskositeetin arvoa lämpötilassa 65 °C astetta: $1,342 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{s}$ (Welty 2015, s. 295). Veden virtausnopeudeksi putkessa ja vastaavaksi Reynoldsin luvuksi saadaan tällöin:

$$v_x = \frac{Q}{A} = \frac{1,26 \times 10^{-3} \frac{m^3}{s}}{\pi(0,0127m)^2} = 2,49 \frac{m}{s}$$

$$Re = \frac{(0,0254 m)(2,49 \frac{m}{s})}{0,4372 \times 10^{-7} \frac{m^2}{s}} = 144\,000$$

Näin saadaan Reynoldsin analogian kautta kitkakertoimeksi f_f sileälle putkelle noin 0,0042, josta Stanton'in luvun arvoksi saadaan $\frac{C_f}{2} = 0,0021$. Lisätään saatu arvo kaavaan 28 ja saadaan loppulämpötilaksi arvo 67 °C:ta.

4.2 Bernoullin yhtälö ja paikallishäviöt

Bernoullin yhtälö on keskeinen työkalu tarkasteltaessa virtaavan aineen energiatasetta. Yhtälö perustuu termodynamiikan ensimmäiseen lakiin energian häviämättömyydestä. Bernoullin yhtälö esittää suhteen paineen, nopeuden ja korkeuden välille. Yhtälön voi johtaa niin aineen säilymisen kautta, kuin energian säilymisen eli termodynamiikan ensimmäisen lain kautta. Bernoullin yhtälö sopii kitkattomalle kokoonpuristumattomalle tasaiselle virtaukselle. Kun systeemiin tehty työ ja lämpö ovat merkityksettömiä ne voidaan olettaa nolliksi. Tällöin voidaan kirjoittaa kontrollitilavuudelle, esimerkiksi kuvan 12 mukaisessa tilanteessa. Kun systeemille oletetaan vakioitiheys sekä ulos- ja sisääntulolle sama kinemaattinen viskositeetti ja poikkipinta-ala eikä energiaa siirry systeemistä niin termodynamiikan ensimmäinen laki näkyy yhtälön (42) muodossa. (White 1986, Welty 2015). Yhtälöstä (42) voidaan ajatella kuvaavan sitä, miten energia säilyy systeemissä tyydyttäen näin ehdot mihin se on suhteutettu, tasaiselle kokoonpuristumattomalle virtauksella, missä ei tapahdu lämmönsiirtoa.

$$y_1 + \frac{v_1^2}{2g} + \frac{P_1}{\rho g} = y_2 + \frac{v_2^2}{2g} + \frac{P_2}{\rho g}, \quad (42)$$

missä y_1 on korkeus tarkasteltavassa alkupisteessä [m],
 y_2 on korkeus tarkasteltavassa loppupisteessä [m],
 v_1 on virtausnopeus tarkasteltavassa alkupisteessä, [$\frac{m}{s}$],
 v_2 on virtausnopeus tarkasteltavassa loppupisteessä [$\frac{m}{s}$] ja
 g on putoamiskiihtyvyys [$\frac{m}{s^2}$].

Henry Darcy esitteli 1800-luvulla dimensiottoman luvun, f , mikä nimettiin myöhemmin Darcy'n kitkakertoimeksi. Darcyn (1857) tekemät putkivirtauskokeet loivat pohjan putkivirtauksen karheuden aiheuttamasta kitkasta. Putkistolle saatiin näin kirjoitettua yhtälön (43) mukainen virtauskitkasta aiheutuva paine häviö h_f . Yhtälö tunnetaan paremmin nimellä Darcy – Weisbach yhtälö. (White 1986)

$$h_f = f \frac{L}{d} \frac{v^2}{2g}, \quad (43)$$

missä h_f on kitkan aiheuttama painehäviö.

Tärkeänä mainintana myös vuonna 1939 esitetty kaava ja kuvaaja turbulenttiselle kitkalle. Kyseinen kuvaaja tunnetaan paremmin nimellä Moody'n diagrammi (Liite 1). Kuvaajaa voidaan pitää yhtenä tärkeimmistä virtausteknisistä työkaluista. Se kertoo sileän ja karheen putkien seinämien kitkakertoimen seuraavan riippuvuuden avulla (White 1986):

$$\frac{1}{f^2} = -2 \log \left(\frac{\varepsilon}{3,7d} + \frac{2,51}{Re_d f^2} \right), \quad (44)$$

missä ε on karkeuskerroin.

Painehäviöt jaotellaan *pieniin* (vapaa suomennos Minor) ja *suuriin* (vapaa suomennos Major), ottamatta silti kantaa kumpi on suurempi. Tämä jaottelu perustuu siihen, että *suuri* painehäviö kuvaa putken pinnan aiheuttamaan kitkaan virtaavan fluidin ja sen välillä, joka oletettavasti suuri, kun taas yhden venttiilin aiheuttama kitka on normaalissa tilanteessa pieni. Tämä ei tietysti ole aina näin vaan yhden venttiilin aiheuttama *pieni* painehäviö voi olla huomattavasti suurempi kuin putken pinnan aiheuttama painehäviö. *Pienet* painehäviöt voidaan jakaa viiteen päätyyppiin:

1. Putken sisään- ja ulostulo
2. Yllättävät laajentumat ja supistumat
3. Käännökset
4. Venttiilit ja laipat
5. Jatkuvat laajentumat ja supistumat

Pienille painehäviöille voidaan kirjoittaa $h_m = \frac{\Delta p}{\rho g}$, jolloin saadaan paikallishäviökertoimeksi:

$$K = \frac{h_m}{\frac{v^2}{2g}}. \quad (45)$$

Putkistoissa voi olla useita paikallishäviöitä, jolloin koko putkijärjestelmälle voidaan kirjoittaa lopulta yhtälö, joka huomio *pienet* ja *suuret* painehäviöt:

$$\Delta h_{tot} = h_f + \sum h_m = \frac{v^2}{2g} \left(\frac{fL}{d} + \sum K \right). \quad (46)$$

Näin Bernoullin yhtälön ja paikallishäviöille olemassa olevien yhtälöiden avulla voidaan arvioida, miten tietyt putkijärjestelmät kannattaa suunnitella ja minkälaisia painehäviöitä yksittäiset putkisto-osat, esimerkiksi venttiilit, aiheuttavat.

5 SAATTOLÄMMITYS KÄSITTEENÄ

Diplomityön yksi tarkoitus ja tutkimuskysymys on, vaikuttaisiko rikkihapon lämmittäminen suotuisasti kiteytysprosessiin, sekä kuinka helposti rikkihapon syötön lämpötilaan voidaan vaikuttaa. Syötettävän rikkihapon lämpötilan muuttaminen onnistuu ensisijaisesti saattolämmityksen avulla, mitä tässä kappaleessa käsitellään.

Teollistuminen toi mukanaan tarpeen alkaa lämmittää putkistoja, jolla näin ylläpidettiin prosessin lämpötiloja. Alun perin käytössä oli kuumaa vettä ja höyryä energian lähteenä. Sittemmin vuonna 1930 saatiin ensimmäiset sähköiset saattolämmittimet, lyijy päällysteiset kaapelit. Tästä eteenpäin kirjo erilaisia menetelmiä sähköiselle saattolämmitykselle on ilmaantunut, tyydyttämään erilaisia prosessitarpeita erilaisiin sovelluksiin. Esimerkkinä näistä rinnakkaisvastus-, vakiotehokaapelit ja itsesäätelevät kaapelit. Pitkille putkistoille esiteltiin myös sovelluksia, esimerkiksi sarjavastuskaapelointi. Saattolämpöapplikaatiot ovat alati kehittyvä ala. Saattolämmitys on tuonut mukanaan niin turvallisemman, kuin helpommin huollettavan prosessin. Lisäksi, saattolämmitys laskee pääoma-, kunnossapito- ja käyttökustannuksia. (Malone et al. 1996)

Sähköisen saattolämmityksen vallankumous voidaan ajoittaa alkaneeksi 1950- luvulla. Samalla eristykset saattolämmityksen ympärille paranivat, ns. mineraalieristeiden ansioista (Malone et al. 1996). Malone et al. (1996) artikkelissa huomioidaan itsesäätelevien saattolämmitysten olleen tarve matalan lämpötilan tarvitseville saattolämmitys-systeemeille. Se koostuu useasti kahdesta rinnakkaiskaapeloinnista hyvin johtuvaan polymeeri elementtiin implementoituna.

Keskilämpöisiin saattolämmitys-systeemeihin, lämpötila alueiden 65 – 120 °C astetta, kerrotaan olevan (Newell et al. 1996) vielä ekonomisia. Putken pituus tietenkin vaikuttaa suuresti saattolämmön kannattavuuteen taloudellisessa mielessä. Muihin lämmitysmenetelmiin verrattuna, vesi ja höyry, sähkösaattolämmitys on huomattu olevan huomattavasti halvempi asentaa ja ylläpitää. Sähköinen saattolämmitys on luotettava itsesäätelevien järjestelmiensä vuoksi, lämpötilan kontrolli on hyvä, se ei vaadi hirveästi energiaa ja sitä on vielä kaiken lisäksi mahdollista monitoroida. Höyry lämmitysmuotona kannattaa kuitenkin huomioida, jos saattolämmitettävän linjan annetaan jäähtyä ja taas nopeasti lämmitetään, sillä höyry tarjoaa suuremman

lämpöenergian. Yleisesti ottaen, sähköinen saattolämmitys on ehdottomasti edullisin asentaa ja ylläpitää, mutta ei välttämättä paras vaihtoehto jokaiseen prosessiin (Newell et al. 1996). Sähköistä saattolämmitystä tukee myös saman julkaisijan The Institute of Electrical Engineering (1996) muutkin artikkelit, painottaen juuri tehokkuutta, käytettävyyttä, ylläpidettävyyttä sekä turvallisuutta.

Kun saattolämmön asentamista prosessiin aletaan suunnitella, on tärkeää ottaa ensin seuraavat asiat huomioon:

- Tarvittavan saattolämmityksen tavoite
- Putkilinjaston identifiointi, instrumentointi ja välineet
- Putkilinjaston data, virtaukset yms.
- Saattolämmityskaapelien valinta ja kontrollimahdollisuudet
- Tarvittavan lämpömäärän arviointi

Tarkka suunnittelu sisällyttää yllämainittuihin vielä spesifisen analysoinnin ja näin saattolämmitys on mahdollista asentaa. Taulukko 2 sisältää tyypillisimmät sähköiset saattolämmityksen toteutustavat ja käyttökohteet.

Taulukko 2. Sähköisiä saattolämmön toteutustapoja (The Institute of Electrical Engineering 1996).

Kaapelointi	Lämpötila-alueet	Putkiston pituus
Itse säätelevä	Ala 65 °C Keski 121°C Korkea 150°C	200 m
Rinnakkaisvastus ja vakioteho	Ala 32°C Keski 52°C Korkea 200 °C	200 m
Sarja	0 – 600 °C	200 m

SOVELTAVA OSA

6 SOVELTAVAN OSAN ESITTELY

Työn soveltava osa koostuu yhdestä pääkokonaisuudesta, sekä kahdesta tätä pääkokonaisuutta tukevasta pienemmästä kokonaisuudesta. Pää tavoitteena on kehittää peittaushappojen regeneroinnin toimintaa tutkimalla, voidaanko regenerointiprosessin kiteytyskierron reaktantin, rikkihapon, pitoisuutta mitata johtokyvyn avulla. Tarkoituksena on selvittää, mitkä ovat mahdollisuudet implementoida jatkuvatoiminen rikkihapon mittauslaite peittaushappojen regenerointilaitoksen kiteytyskiertoon. Yksittäisinä tavoitteina on selvittää, millainen vaikutus on uudella operatiiviteknisellä muutoksella laitoksessa syntyvän suodoshapon suhteen, sekä laskennallisesti osoittaa, voidaanko rikkihapon syötön lämpötilaan vaikuttaa saattolämmityksen avulla.

Selvitys vaatii paikan analysointia, sekä laitteen mekaanisten ominaisuuksien arviointia ankarissa olosuhteissa. On tärkeää varmistaa, pystyykö laite suorittamaan sille asetettua tehtävää; antaa luotettavaa jatkuvatoimista rikkihapon pitoisuusdataa liuoksen johtokyvyn muodossa. Työn tarkoituksena on ottaa kantaa siihen, onko laitetta kannattavaa asentaa pysyväksi osaksi prosessia. Jotta laite toisi maksimaalisen hyödyn kiteytysprosessille, on sen välittämän tiedon pohjalta pystyttävä analysoimaan tarvittava rikkihapon lisäysnopeus kiteyttimeen. Nykyinen haaste prosessissa on se, ettei sinne pystytä vähäisen tilan vuoksi lisäämään jatkuvatoimisesti rikkihappoa, vaan sysäyksin. Tähän ongelmaan pyritään pureutumaan tehtävien suodoshappokokeiden avulla. Tarkoituksena on löytää prosessille uudenlainen operointitekniikka, jossa tasapainotellaan suodoshapon prosessista poistamisen ja sen kierrätyksen välillä. Tasapaino mahdollistaisi suuremman kiteytyskapasiteetin ja viipymäajan koko kiteytysprosessille. Tähdätään siis siihen, että rikkihappoa voidaan syöttää jatkuvatoimisesti tarvittava määrä, jaksottaisen syötön sijaan.

Viimeisenä on tarkoitus tutkia, mikä merkitys rikkihapon syöttölämpötilalla on kiteyttimen kokonaislämpötilaan ja minkälaisiin muutoksiin päästään yksinkertaisella saattolämmöllä. Tavoitteena on ymmärtää paremmin, tuottaisiko rikkihapon lämmittäminen paremman kiteytystuloksen teoreettisella tasolla ja onko sillä vaikutusta syöttömäärän suuruuteen. Lopuksi, soveltava osa pyrkii antamaan vastauksia siihen, onko kiteytysprosessin rikkihappopitoisuutta mahdollista mitata jatkuvatoimisesti ja minkälaisia teknisiä muutoksia se vaatii.

7 JATKUVATOIMINEN RIKKIHAPON PITOISUUDEN MITTAUS

Tässä työssä käytettiin Valmet Oy:n valmistamaa 4-elektrodi johtokyksensoria (4300-sarja) rikkihappopitoisuuden mittaukseen ja määrittämään sensorin hyödynnettävyys peittaushappojen regenerointiprosessissa. Sensorin toiminta perustuu liuoksen sähköisen johtokyvyn muutokseen, sekä lämpötilaan, jotka voidaan korreloida edelleen liuoksen rikkihappopitoisuudeksi.

7.1 Käytetty mittauslaite

Sensorin toiminta perustuu 4-elektroditekniikkaan, jossa sähkövirta ja jännite-ero mitataan elektrodien välillä. Liuoksessa kaikki ionit vaikuttavat johtokykyyn. Jokaisella ionilla on oma vaikutuksensa liuoksen johtokykyyn ja se vaihtelee lämpötilan funktiona. Kun johtokyvyllä aiotaan laskea kemiallista konsentraatiota, täytyy ensin analysoida, mikä on johtokyky eri lämpötila-alueilla konsentraation funktiona.

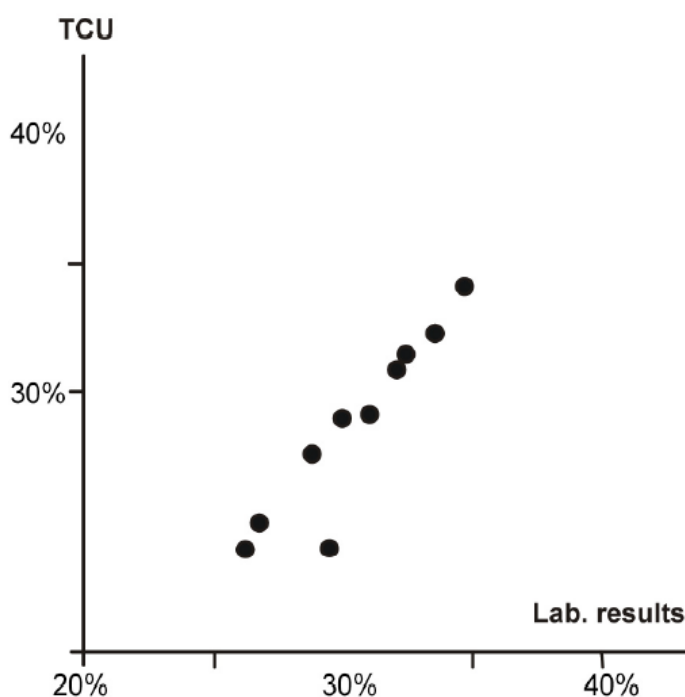
Käytettävä mittauslaite sisältää paikallisnäytön (kuvassa 13). Paikallisnäytön asennuksessa täytyy ottaa huomioon tyypilliset rikkoutumisvaaran riskiä aiheuttavat tekijät. Tästä johtuen paikallisnäytön sijoituspaikan tulisi olla sellainen, ettei siellä ole värinää, tärähtelyä, mekaanisen iskun vaaraa, eikä ylivuodon riskiä.



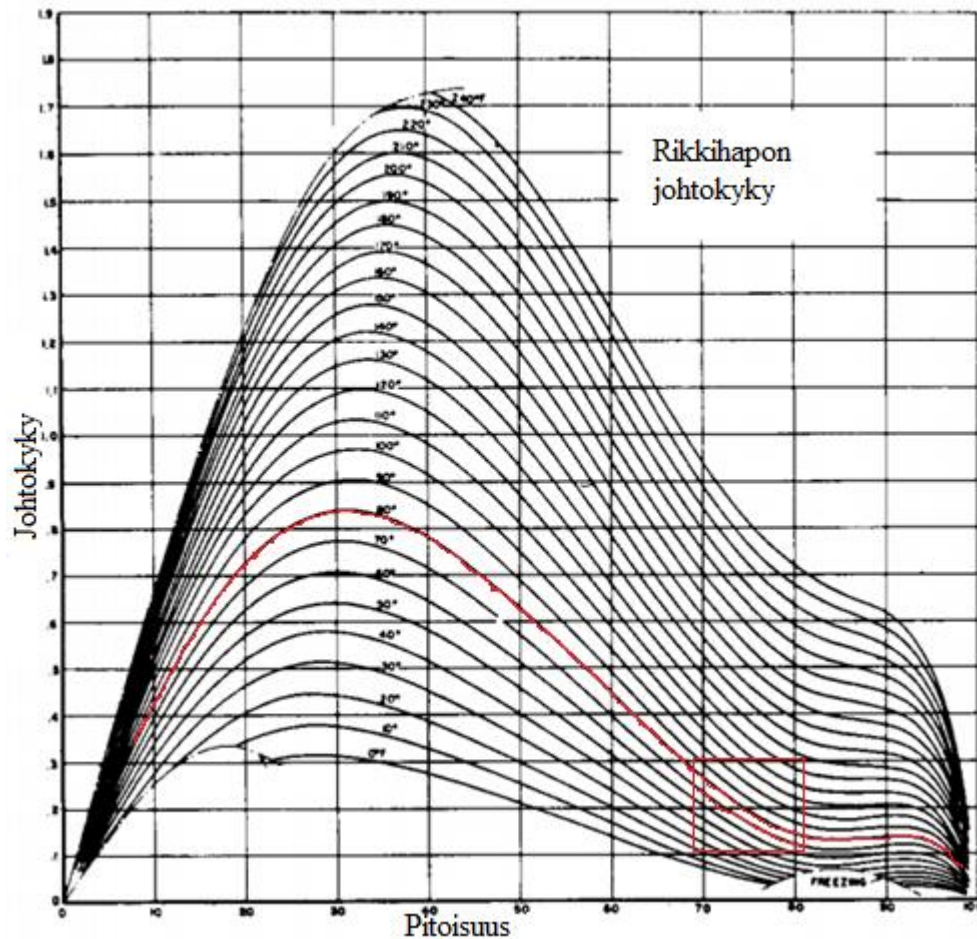
Kuva 13. Paikallisnäyttö. (Valmet Oy)

Paikallinäytössä on kaksi signaalin ulostulopaikkaa (mittausyksikkönä mA), joista informaatio mitattavien muuttujien sen hetkisistä arvoista, kuten esimerkiksi lämpötilasta ja rikkihapon pitoisuudesta, voidaan siirtää tarvittaessa erilliselle automaatiopäätteelle. Näytön takaosassa on myös input-paikka sensoria varten. Kun paikallinäyttö ja sensori on asennettu prosessiin, ja koska kyseessä ei ole puhdas aine, täytyy mittalaitteelle suorittaa kalibrointi. Kalibrointi suoritetaan ottamalla näytteitä itse prosessista, analysoimalla ne laboratorioissa ja muodostamalla lopuksi niistä vertailukuvaaja mittauslaitteen antaman datan kanssa. Tässä työssä käytössä oli Valmet Oy:n oma Excel-tiedosto kalibroinnin suorittamiseen.

Mittauslaitteeseen oli asennettu käytettävään kohteeseen erityisesti soveltuva data, annettujen prosessitietojen perusteella, joita oli esimerkiksi lämpötila-alue sekä pitoisuusalue. Mittauslaitteen antaman datan ja prosessin todellista dataa on hyvä verrata vähintään kymmenellä eri mittaustuloksella, esimerkiksi vertaamalla laboratorioanalyysien antamia mittaustuloksia mittauslaitteen antamiin mittaustietoihin. Nämä tulokset voidaan sijoittaa X-Y kuvaajaan korrelaation vahvistamiseksi, esimerkki tästä näkyy kuvassa 14. Näin näiden välistä poikkeamaa (engl. offset) voidaan arvioida ja korjata hyödyntäen lineaarista regressiota.



Kuva 14. Mittalaitteen mittaustulosten ja laboratoriotulosten vertailu. (Valmet Oy)



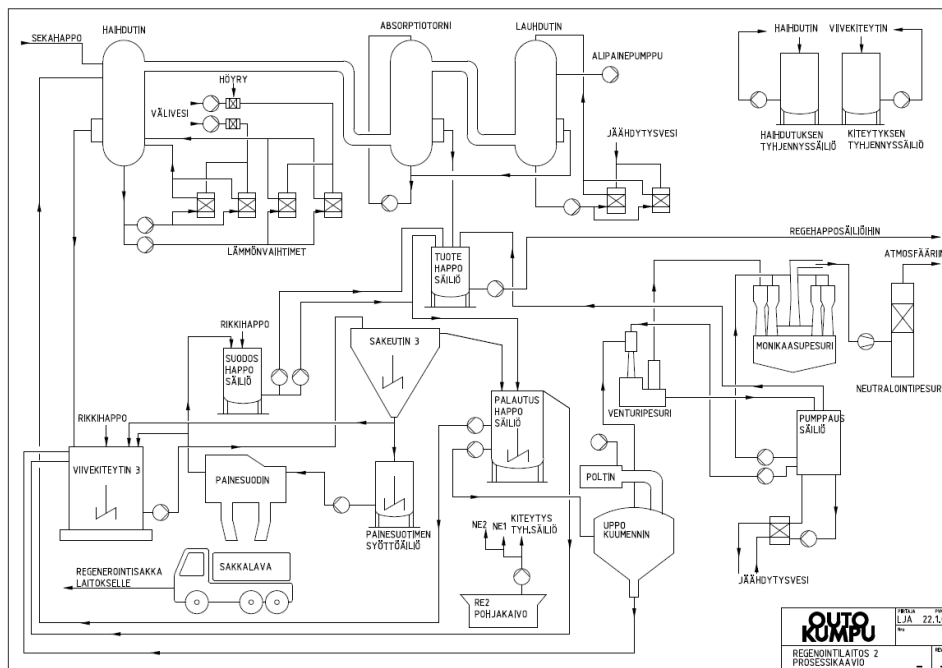
Kuva 16. Rikkihappoliuoksen johtokyvyn käyttäytyminen lämpötilan ja rikkihapon pitoisuuden muuttuessa, punaisella korostettu tarkasteltavassa kohteessa tärkeimpiä koostumus- ja lämpötila-alueita. Muokattu alkuperäisestä lähteestä Darling (1964).

Kuten kuvasta 16 nähdään, liuoksen johtokyky kasvaa pääasiallisesti rikkihapon pitoisuuden kasvaessa, rikkihapon pitoisuuden ollessa alle 40 massa-%. Tämän jälkeen rikkihappopitoisuuden kasvaessa johtokyky alkaa laskemaan. Toisaalta, mitä korkeampi lämpötila rikkihapolla on, sitä korkeampi on sen johtokyky 40 massa-%:in asti ja sitä jyrkempi myös kuvaajan lasku, kun pitoisuus alkaa 40 massa-%:stä nousemaan. Mielenkiintoisin, etenkin tätä diplomityötä ajatellen, on tilanne 70 – 90 massa-%:n kohdilla. Jos lämpötila ylittää 70 °C asteen rajan, rikkihapon johtokyky muuttuu vielä selvästi 70 – 80 massa-%:n välillä. Sen sijaan, jos samassa lämpötilassa rikkihapon pitoisuus olisikin 80 – 90 massa-% välillä, olisi mahdotonta määrittää pitoisuus johtokyvyn avulla. Tilanne 80 – 90 massa-%:n alueella määrittämiseksi helpottuu, kun lämpötila kasvaa yli 120 °C. (Darling 1964)

8 KOEAJOT MITTAUSLAITTEEN TESTAAMISEKSI

8.1 Koeajojen suunnittelu

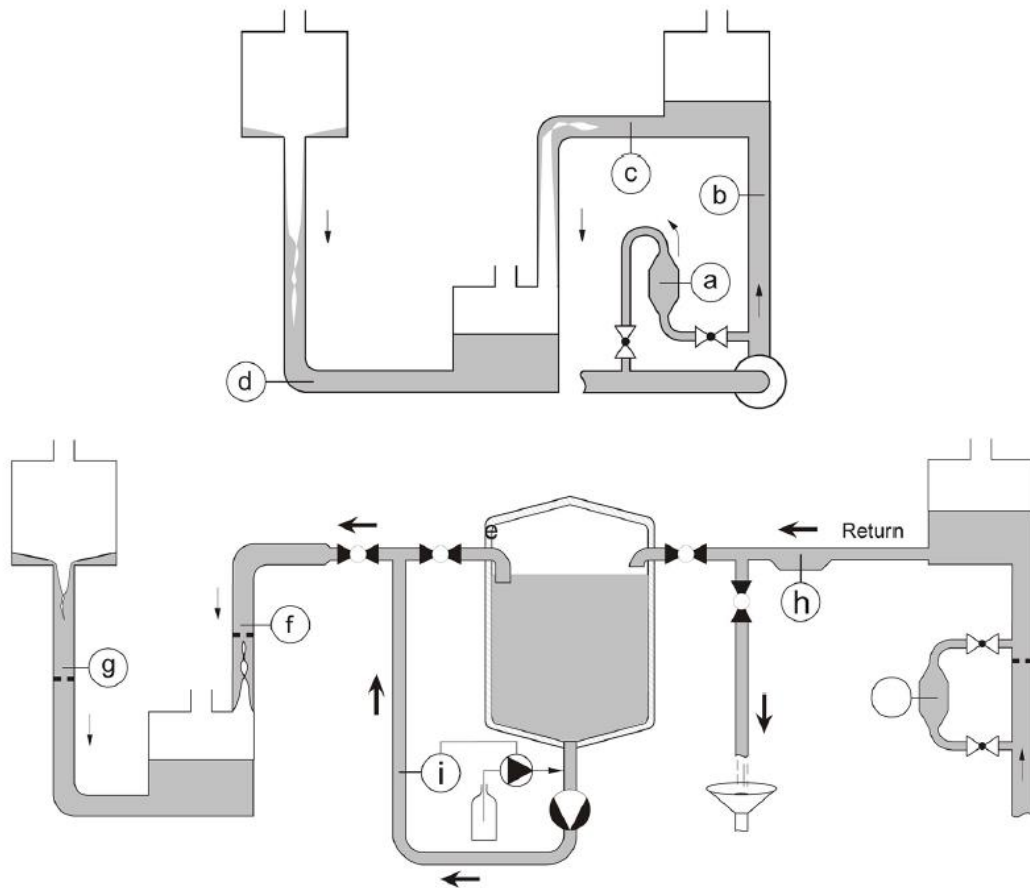
Alustavana suunnitelmana oli suorittaa koeajot rikkihappopitoisuutta mittaavan mittauslaitteen testaamiseksi lokakuusta 2019 alkaen Outokummun Tornion tehtaan regenerointilaitos 2:lla. Mittauslaitteen alustavaksi sijoituspaikaksi oli valittu kiteytyskierto. Kiteytyskierrolla käsitetään se osa peittaushappojen regenerointiprosessia missä metallit poistetaan liuksesta käyttäen sulfaattisaostusmenetelmää, eli käytännössä rikkihappoa hyödyntämällä. Koeajojen mittauslaitteella tarkoitetaan juuri tätä kiteytyskierron rikkihappopitoisuutta mittaavaa laitetta. Koeajojen suunnittelu käynnistettiin hyvissä ajoin ennen toteutusta. Suunnittelussa otettiin huomioon ensimmäisenä paikkaan liittyvät haasteet. Tämä toteutettiin aluksi tarkastelemalla kiteytyskierron prosessikaaviota, joka on esitetty kuvassa 17 sekä laitevalmistajalta saatua ohjetta kuvassa 18 paikan valitsemiseen.



Kuva 17. Regenerointilaitos 2 kiteytyskierto.

Koeajot toteutettiin kiteytysprosessin viimeisiin vaiheisiin kuuluvan palautushapon rikkihappopitoisuuden mittaamiseksi, mikä kuvaa vallitsevaa rikkihappopitoisuutta kiteytyskierrossa. Kuten edellisissä kappaleissa on todettu, kiteytysprosessissa

kiteyttimessä syntyneitä kiteitä sisältävä sekahappoliuos pumpataan ensin sakeuttimeen, josta se virtaa ylivuotona palautushapposäiliöön. Palautushappo taas jälleen pumpataan takaisin vakuumihaihduttimeen. Kiteytyskierrossa vallitsevaa rikkihappopitoisuutta mitataan normaalisti kahdesti viikossa laboratorionäytteellä palautushapposäiliöistä (g/l). Näin ollen, sijoituspaikaksi koeajon keskiössä olevan jatkuvatoimimisen rikkihappopitoisuuden mittauksen valittiin palautushapposäiliön lähistö.

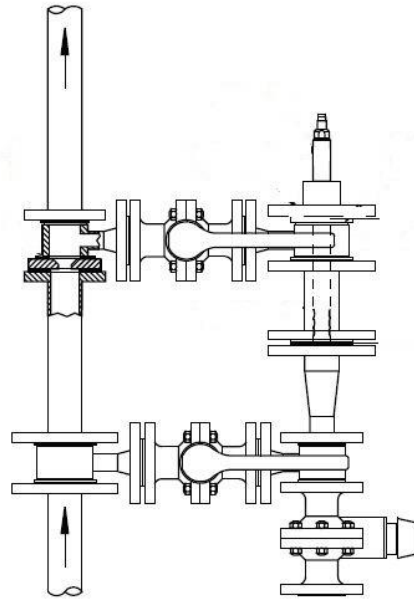


Kuva 18. Mahdolliset mittalaitteen liitospaikat a-i. (Valmet Oy)

Alustavan paikan etsinnän jälkeen tarkasteltiin lähemmin palautushapposäiliön lähistöä. Prosessin putkistojen kartoituksen perusteella voitiin todeta, että palautushapolta haihduttimeen kierrättävän pumpun jälkeinen putkisto on pystysuora. Heti pumpun jälkeen voidaan järkevästi olettaa, että paine putkistossa on toivotulla tasolla, koska painehäviötä nostokorkeuden vuoksi ei ole vielä syntynyt ja suora putki mahdollistaa ideaalisen mahdollisuuden asentaa mittalaite sivuvirtausputkimuutoksella. Pumpun jälkeen, kun liosta pumpataan pystysuoraan, on helppoa todeta, että putki on myös prosessin ollessa toiminnassa aina täynnä liosta. Putkimuutoksen aiheuttamat muutokset on hyvä kuitenkin todeta laskennallisesti.

8.2 Sensorin sijoitus

Putkimuutoksen aiheuttamia painemuutoksia tarkasteltiin laskennallisesti. Putkimuutoksen seurauksena liuoksen reitti on riippuvainen muutoksen toteutuksesta. Merkitään, pystyputken kautta kulkevan liuoksen reittiä Reitti 1:nä ja sivuvirtaa, joka pystyputkeen asennetaan, Reitti 2:na. Putkimuutosta on havainnollistettu kuvassa 19.



Kuva 19. Sivuvirtausputkimuunnos palautushapposäiliön pystyputkeen. (Valmet Oy)

Reittiin 1 päätettiin asentaa myös tällä sijoituspaikan valinnalla vielä yksi venttiili keskelle sivuvirran yhdistekohtia, jotta virta voidaan ohjata pelkän sivuvirran kautta. On myös hyvä määrittää, kuinka suuri painehäviö tällä keskelle sijoitettavalla venttiilillä on aiheutettava, jotta virtaus suosisi sivuvirtaa, mutta vielä virtaisi myös suoraan pystyputken kautta. Perhoslaippaventtiili on yleisesti käytössä kemianteollisuudessa ja voidaan olettaa tämän päälinjassa olevan venttiilin olevan tämän tyyppinen. Sivuvirrassa olevat kaksi venttiiliä ovat todennäköisimmin porttiventtiilejä. Oletetaan tilanteessa, että virtaukseen ei vaikuta kitkan aiheuttamaa painehäviötä. Lisäksi kirjallisuudesta tiedetään taulukon 3 mukaiset arvot. Taulukossa 3 käytetään perhoslaippaventtiilin virran vastustusta kuvaavia $k:n$ arvoja, sekä taulukon lähteenä arvot on hankittu voittoa tavoittelemattoman insinööriyhteisön Nuclear-Power opetussivustolta. Nuclear-Power -sivuston laskentatuloksia voidaan vertailla Polizelli et

al. (2003) saamiin tuloksiin. Polizelli et al. (2003) tarkastelivat perhoslaippaventtiilin virtausvastusta käyttäen etyleeniglykolia virtaavana nesteenä, joka on suhteellisen jähmeää. Kun verrataan Polizellin ja Nuclear-Power sivuston arvoja, K-arvot saivat huomattavasti suurempia lukemia. K-arvojen kasvu on kuitenkin saman suuruinen kuin mainitun opetussivuston vastaavat, kun venttiiliä suljetaan enemmän. Näiden keskiarvo voisi olla parhaiten suuntaa antava ajatellen prosessissa virtaavaa kiteitä sisältävää happoseosta. Polizelli et al. (2003) käyttivät Hooperin menetelmää K-arvon laskentaan. Karkean arvion saamiseksi arvioitiin kuitenkin, että on riittävää hyödyntää Nuclear-Power -sivuston ilmoittamia arvoja.

Taulukko 3. Paikallishäviöiden K-arvot.

Paikallishäviö	K
Perhoslaippaventtiilin vastus, kun kulma (θ)	
5 astetta kiinni	0,24
10 astetta kiinni	0,52
20 astetta kiinni	1,54
40 astetta kiinni	10,8
60 astetta kiinni	118
90 asteen kulma putkessa	0,75
Porttiventtiili auki	0,17

Tiedetään, että paikallishäviöille voidaan kirjoittaa yhtälön (45) mukainen riippuvuus, ja sijoitetaan yhtälöön pystyputkea kuvaavat arvot, eri auki asennoissa. Lisäksi tiedetään todellisesta prosessista, että päälinjassa liuoksen virtausnopeus v on 0,283 m/s ja sivuvirrälle 1,132 m/s. Päävirran painehäviöiksi saadaan eri venttiilin aukaisukulmilla tällöin:

$$h_m(\theta = 5^\circ) = K \frac{v^2}{2g} = 0,0035 \text{ m,}$$

$$h_m(\theta = 10^\circ) = K \frac{v^2}{2g} = 0,0075 \text{ m,}$$

$$h_m(\theta = 20^\circ) = K \frac{v^2}{2g} = 0,022 \text{ m,}$$

$$h_m(\theta = 40^\circ) = K \frac{v^2}{2g} = 0,156 \text{ m} \approx 0,016 \text{ bar ja}$$

$$h_m(\theta = 60^\circ) = K \frac{v^2}{2g} = 1,7 \text{ m} \approx 0,17 \text{ bar.}$$

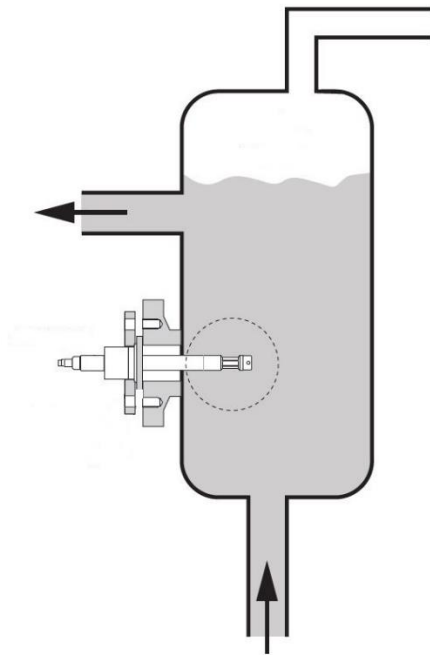
Sivuvirran osalta painehäviöksi ja sitä vastaavaksi vesipatjan korkeudeksi saadaan:

$$h_m = \sum K \cdot \frac{v^2}{2g} = (2 \cdot 0,75 + 2 \cdot 0,17) \cdot \frac{(1,132 \frac{\text{m}}{\text{s}})^2}{2 \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} = 0,106 \text{ m} \approx 0,0106 \text{ bar}$$

Saaduista painehäviöistä voidaan havaita, että päävirran venttiili synnyttää suuremman painehäviön 40 asteen kulmalla, $h_m(\theta = 40^\circ) \approx 0,016 \text{ bar}$, kuin sivuvirran painehäviö on eli 0,0106 bar. Voidaan siten olettaa, että päälinjan venttiili pitää olla vähintään $\frac{40}{90} \cdot 100 \% \approx 45 \%$ suljettuna, jotta pystyputken aiheuttama painehäviö olisi riittävän suuri, jotta virtaus kulkisi pääasiassa sivuvirtaa pitkin ja näin sivuvirtaan muodostuisi täysin kehittynyt virtaus.

Seuraavana vartenotettavana vaihtoehtona mittalaitteen sijoituspaikaksi tarkasteltiin vaihtoehtoa e (kuva 18). Niin kuin kuvassa 17 nuolen kaltevuudella pyritään demonstroimaan, sakeuttimesta on ylite palautushapposäiliöön, joka sijaitsee muutamia metrejä alempana kuin sakeutin. Voidaan olettaa, että teollisuudessa ylivuotoputket jatkuvatoimisille laitoksille pyritään asentamaan niin, että ne sijaitsevat nestepinnan alapuolelle, että jatkuva virtaus mahdollistettaisiin. Tämä ei kuitenkaan välttämättä tarkoita sitä, että kyseinen putki olisi aina täynnä liuosta. Ongelma on kuitenkin helppo ratkaista muovaamalla ylivuodon putkea niin, että se tekee kourun, mikä on alempana kuin ylivuodon suu. Painovoima mahdollistaa siis virtauksen tässä tapauksessa tarkoittaen, että paine ei ole kovin suuri putkessa.

Viimeistä vaihtoehtoa on säiliöön sijoitus, jota ei ole huomioitu kuvassa 18, mutta se näkyy sen sijaan kuvassa 20. Tässä vaihtoehdossa mittauslaite sijoitetaan suoraan palautushapposäiliön kylkeen. Tämä ei vaatisi muutoksia, mikäli säiliöstä löytyy sopiva vapaa yhde. On tyypillistä, että kemianteollisuuden säiliöihin asennetaan ylimääräisiä yhteitä, joilla varmistetaan tulevien putkimuutosten mahdollisuus.



Kuva 20. Mittauslaitteen sijoittaminen säiliön kylkeen. (Valmet Oy)

On tärkeä vertailla paikkoja toisiinsa jo suunnitteluvaiheessa ja määritellä, mikä vaihtoehto olisi alustavasti paras pysyväksi sijoituspaikaksi. Mittalaitteen sijoittaminen paikkoihin e ja b (kuva 18) vaatii kummassakin vaihtoehdossa muutoksen tekemistä putkilinjoihin. Investointikustannusten kannalta paikan e tapauksessa tehtävä putkilinjan muutos tulee edullisemmaksi, sillä siinä ei välttämättä vaadita uusien venttiilien sijoittamista, vaan mittalaitteen voi sijoittaa suoraan putkeen. Sijoituspaikan b haasteena on se, että palautushapossa on jäljellä vielä kiteytymässä syntyneitä metallisulfaattisuoloja. Kappaleen 3 tarkastelujen perusteella on myös oletettava, että viipymäaika palautushapposäiliössä lisää kiteiden määrää verrattuna sakeuttimen ylävuotoon. Tästä päästään seuraavaan vertailukohtaan, jossa oletetaan, että sijoitus b on herkempi likaantumiselle suolojen vuoksi kuin paikka e, jos huomioidaan vain nesteessä olevan suolan määrä. Vastaväitteenä mittalaitteen likaantumiselle paikassa e on se, että virtausnopeudet ovat huomattavasti suuremmat sijoituspaikalla b. On järkevää olettaa, että korkea virtausnopeus ylläpitää laitteen puhtautta.

Kumpikin näistä näkökulmista on säiliön kylkeen sijoittaessa parempi. Tässä vaihtoehdossa lisäkustannuksia venttileistä tai putkilisäyksistä ei merkittävästi tule ja lisäksi sekoituksesta johtuen virtaukset ylläpitävät aineen vaihtumista mittauslaitteen ympärillä. Kappaleen 3 huomiot sekundäärisestä ytimien muodostumisesta, eli

muodostumisesta valmiille pinnalle, tuo kuitenkin pienen riskin likaantumiselle niin, että kiteitä tarttuu mittauslaitteen pinnalle pitkällä aikavälillä.

On kuitenkin huomioitava se, että kunnossapidolliset toimet ovat säiliön kylkeen sijoittaessa haastavimmat. Koko säiliö on saatava tyhjäksi, mikä pysäyttää tässä vaihtoehdossa osan niin kiteytys-, kuin haihdutusprosessista. Kuvasta 18 huomataan, että sijoituspaikka b on yksinkertaista puhdistaa ulkoisella veden syötöllä, vaikka prosessi olisi käynnissä. Suuremmat huoltotyöt vaativat alipaineen poistamisen haihduttimesta, mikä pysäyttää koko haihdutuskierron. Ylivuodossa sijaitseva mittalaitteen sijoituspaikka e sisältää myös haasteensa. Linja on mahdollista puhdistaa ulkoisella veden syötöllä, mutta ei samalla voimakkuudella kuin b:n tapauksessa.

Kuten huomattiin, sijoituspaikalla on suuret vaikutukset laitteen mahdollisuuden toimia luotettavasti ja kunnossapitoon. Ajan käyttö on myös hyvä rajata, että asiat kulkevat jouhevasti. Lähtökohtaisesti huomattiin, että kun paikka on lyöty lukkoon, täytyy aloittaa mahdolliset putkimuutokset. Putkimuutokset tarvitsevat muutaman työpäivän työn valmistelemiseksi ja edelleen suorittamiseksi. Tämän jälkeen laitteen toimittaja on sovittava saapumaan juuri valmistumisvaiheen jälkeen mittauslaitteen asennukseen. Asennusvaiheessa tulee huomioida kaikki sidosryhmät, jotka osallistuvat asennuksen suunnitteluun ja toteutukseen. Sähkö- ja automaatioasiantuntijat huolehtivat laitteen sähköistyksen ja informaation kulun automaatiojärjestelmään, mekaaninen kunnossapito itse asennustöistä. Lisäksi on varmistettava koko ajan, että laitosta operoiva ja valvova elin on tietoinen työssä olevista henkilömäärästä ja työjärjestyksestä. Ennen töihin ryhtymistä on myös ehdotonta varmistaa, että tarvittavat käynnistymisen estot pumpuille on suoritettu.

Viimeisenä on asetettava koeajon tavoitteet sekä koeajon tuloksena vastattavat kysymykset. Kun kysymyksessä on uuden laitteiston asentaminen osana prosessia, on ensimmäisenä ajateltava sen roolia. Rooli tuo näin vastauksen siihen, mitä ominaisuuksia laitteesta on saatava, että se on järkevä laitokseen implementoida. Toisena on käytävä läpi mahdolliset riskit siitä, mitä laitteen koeajon aikana on mahdollista syntyä, mikä pahimmassa tapauksessa lopettaa koeajot kesken. Riskinarvioita tehtiin yhdessä niin laitoksen toimihenkilöiden, kuin työntekijöiden kanssa. Kun rooli ja riskit on määritelty, on hyvä asettaa näille spesifit kysymykset. Viimeisenä muutama mahdollinen skenaario taulukossa 4 ja näin muodostaa

vaihtoehtoisia suunnitelmia. Skenaariossa on lähdetty liikkeelle olettamalla, että sijoituspaikaksi valitaan b.

Taulukko 4. Tarkastellut skenaariot.

Skenaario	Ovi	Varasuunnitelma
1a. Mittalaite tukkiutuu sijainnissa b	Mittaus näyttää huomattavasti väärää tulosta, puulausyrityksistä huolimatta.	<i>Siirryttävä erilaiseen sensorin kärkeen, mikäli mahdollista.</i>
1b. Mittalaite tukkiutuu sijainnissa b	Mittaus näyttää huomattavasti väärää tulosta, puulausyrityksistä huolimatta.	<i>Siirrettävä sijainti paikkaan e.</i>
2a. Mittauslaite tukkiutuu sijainnissa e.	Mittaus näyttää huomattavasti väärää tulosta, puulausyrityksistä huolimatta.	<i>Siirryttävä käyttämään erilaista sensorin kärkeä, mikäli mahdollista.</i>
2b. Mittauslaite tukkiutuu sijainnissa e.	Mittaus näyttää huomattavasti väärää tulosta puulausyrityksistä huolimatta.	<i>Siirretään sensori palautushapposäiliön kylkeen.</i>
3a. Mittauslaite tukkiutuu sijainnissa e.	Mittaus näyttää huomattavasti väärää tulosta, kytketään pois ja huomataan tukkeuma.	<i>Vaihdetaan sensorin kärkeä, mikäli mahdollista.</i>
4. Mittaustulos poikkeaa merkittävästi asennuksen jälkeen edellisestä laboratorion analyysituloksesta.	Tulos on reilusti alle 60 m-% tai reilusti yli 80 m-% rikkihappoa.	<i>Yhteydenotto laitevalmistajaan, sekä koeajojen myöhästyminen uudelleen kalibroinnin vuoksi.</i>

8.3 Tavoitteet

Ensimmäisenä on varmistettava, että mittauslaitteen ympärillä on optimaalinen aineen vaihtuminen. Tämä täytyy tarkistaa niin sijoitusten e ja b putkimuutosten yhteydessä, kuin säiliön kylkeen sijoitettaessa.

Tärkeimpänä tavoitteena on määrittää, antaako mittauslaite luotettavaa dataa. Tämä pyrittiin suorittamaan siten, että tietyllä hetkellä otettujen näytteiden rikkihappopitoisuus-analyysyjä verrattiin samalla ajanhetkellä saatuun mittauslaitteen tulokseen. Esimerkki tästä tilanteesta on hahmoteltu taulukkoon 5. Kun meillä on tarpeeksi vertailupisteitä, voidaan näitä verrata toisiinsa ja katsoa kuinka hyvin ne korreloivat toisiaan. Tämän jälkeen laitevalmistaja voi suorittaa kalibroinnin saatujen tulosten pohjalta niin, että mittauslaitteen antama rikkihappopitoisuus ovat lähempänä laboratoriossa saatua pitoisuutta. On kuitenkin huomioitava, että tärkeintä ei ole niinkään, että laite näyttää juuri oikeaa rikkihappopitoisuutta vaan se, että se reagoi muutoksiin samalla trendillä kuin laboratoriotulokset, sillä syntyntä tulosta voidaan myöhemmin kalibroida. Johtokyvyn mittausaluetta on tärkeää myös seurata päivittäisillä kenttäkierroksilla ja saada kokeellinen ymmärrys visuaalisesti siitä, millä alueella johtokyky tyypillisesti vaihtelee.

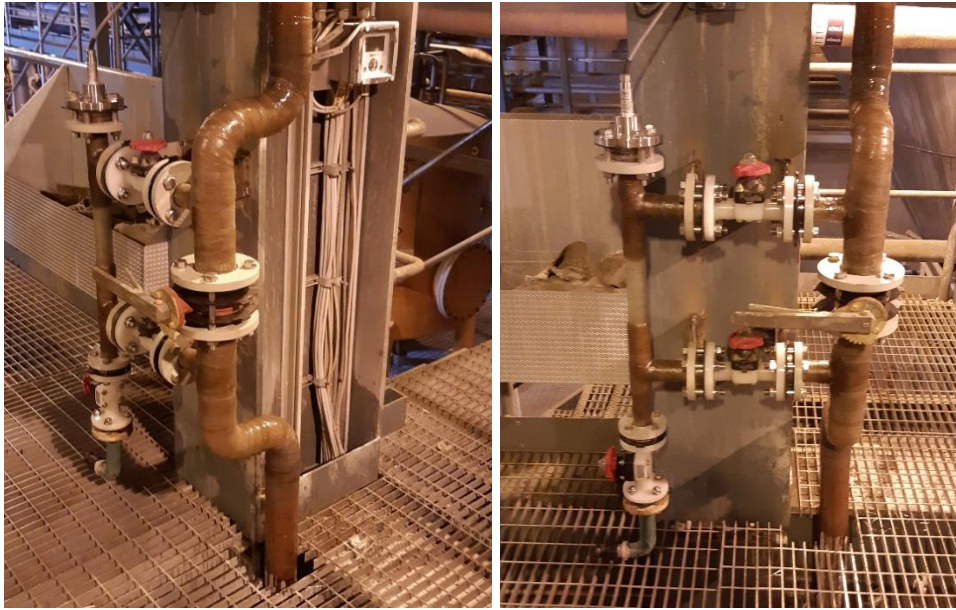
Taulukko 5. Rikkihapon pitoisuuden kalibrointi-arvojen vertailutaulukko.

Päivämäärä	Kellonaika	Mittauslaite	Laboratorio
1.10.2019	06.30	70 m-%	73 m-%
2.10.2019	06.30	73 m-%	75 m-%

Suolan aiheuttama vaikutus kirjattiin ja havainnoitiin millä tavoin se vaikutti mittauslaitteen toimintaan. Oli tärkeä myös määrittää, millaisia mahdollisia rakenteellisia muutoksia vahvat hapot, sekä suola aiheuttavat mittauslaitteen mittapähän. Tämä toteutettiin ottamalla mittalaitteen mittapäästä kuvia ennen ja jälkeen koeajoja.

8.4 Putkimuutoksen ja mittauslaitteen sijoitus sekä asennus

Putkimuutos suoritettiin alustavasti hahmoteltuun sijaintiin b 8.10.2019 regenerointilaitoksella 2. Putkimuutos asennettiin suoraan putkeen palautushapposäiliön pumpun jälkeen, johon lisättiin sivuvirtauksen avulla mittauspaikka kuvan 21 mukaisesti.



Kuva 21. Putkimuutos eri kuvakulmista sijoituspaikan ollessa b.

Putkimuutos toteutui lähes suunnitellusti. Ainoana muutoksena suunnitelmaan oli, että alun perin paikalla olevaan pystyputkeen jouduttiin tilan säästämiseksi tekemään pieni u-mutka. Lisäksi sivuvirrasta oli täten mahdollista ottaa näyte erillisen yhteen kautta.

8.5 Koeajojen toteutus ja vaiheet

Koeajot käynnistyivät 10.10.2019 kello 11.10. Tällöin mittauslaite sai ensimmäisen kosketuksensa happoon. Arviolta viiden minuutin jälkeen, otettiin ensimmäinen valokuva paikallisnäytöstä kuva 22, jonka jälkeen välittömästi otettiin kiertävästä haposta näyte pulloon ja lähetettiin laboratorioon analysoitavaksi. Tästä saatiin ensimmäinen näytepiste johtokykyä varten.



Kuva 22. Paikallisnäytön antamat lukemat 5 minuuttia käyttöönoton jälkeen.

Kuvan 22 perusteella lämpötila näytti samaa, kuin prosessissa edeltävän prosessiyksikön lämpötilan (60 °C) mittausta, joka sijaitsee ylivuodossa. Paikallisnäyttö antoi kuvan 22 tyyppistä dataa noin 20 minuuttia. Rikkihappopitoisuus massaprosentteina huomattiin liikkuvan 70 – 80 % alueella, laitoksen sisäiset laboratoriotulokset liikkuvat samalla alueella. Johtokykyalueesta voidaan puhua noin 300 ja 400 mS/cm välillä. Noin 20 minuutin jälkeen paikallisnäytöllä oleva lämpötila alkoi hiljalleen nousta, mikä oletetusti vaikutti myös näytöllä näkyvään pitoisuuteen. Tämä lämpötilan nousu erosi edellisen prosessiyksikön lämpötilan mittauksista, koska edeltävän prosessivaiheen lämpötilan mittaus antaa maksimissaan lämpötilaksi 60 °C:ta, kun taas paikallisnäyttö näytti yli 70 °C lämpötilaa. Mahdollisuus siihen, että tukkeutunut aines reagoisi eksotermisesti lämmittäen mittalaitteen ympärillä olevaa nestettä voitiin olettaa olevan hyvin pieni. Virtaavan seoksen aiheuttama kitkakin voitiin olettaa riittävän pieneksi.

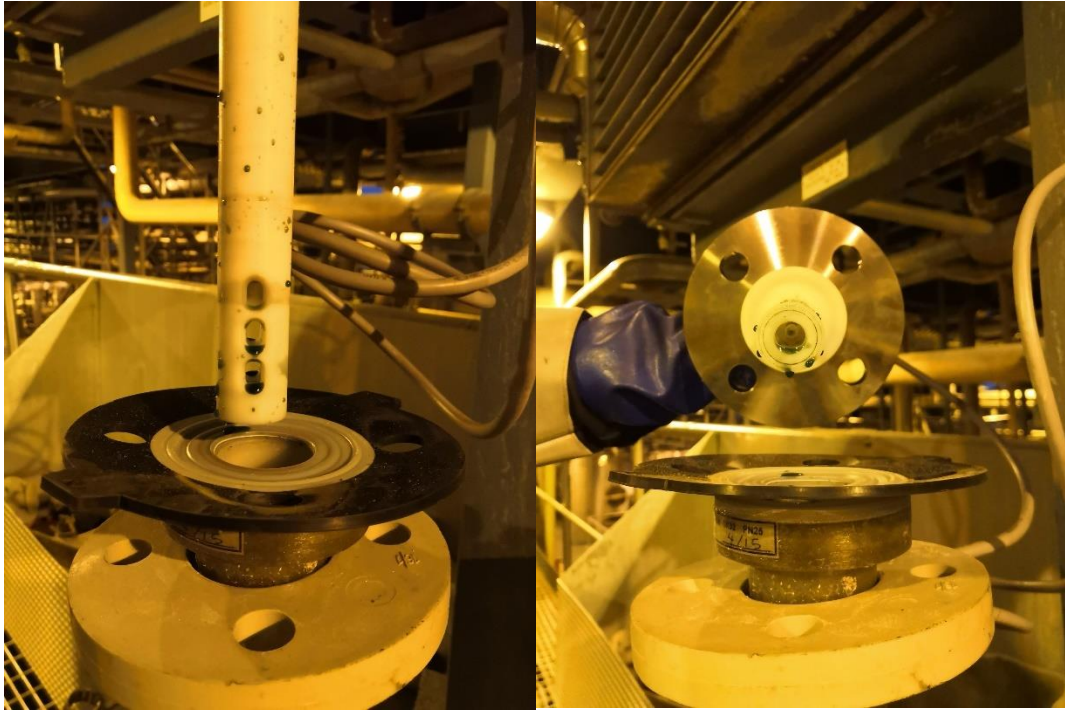
Tämän jälkeen mittauslaitteen annettiin olla toiminnassa ilman valvontaa arviolta 2 tuntia. Kun näytölle palattiin muutaman tunnin kuluttua asennusvaiheesta, lämpötila oli yli asetetun lämpötila-alueen sekä pitoisuus oli jäänyt arvoon 82 m-%, joka oli siis yli annetun mittausalueen. Laite oli siirtynyt ”Out of process range” häiriötilaan, koska lämpötila tai massaprosentti oli asetetun mittausalueen ulkopuolella. Päätettiin toteuttaa putken puulaus, eli puhdistamalla ulkoisen vesilähteen avulla, jonka aikana mittalaite antoi kuvan 23 mukaisia mittaustietoja.



Kuva 23. Paikallisnäyttö puulauksen aikana.

Kuvassa 23 näkyvät mittaustiedot ovat johdonmukaisia, sillä puulauksen seurauksena mitattu lämpötila alkoi laskea, rikkihapon pitoisuus laskea ja liuoksen johtokyky alkoi nousta, sillä rikkihappopitoisuus laski. Näin ollen mittauslaite reagoi hyvin sille aiheutetulle muutokselle. Puulaustöiden jälkeen, kun prosessi oli saatu takaisin normaalitilaan, lämpötila kohosi yli mittausalueen. Mittauslaite jätettiin suorittamaan sille tarkoitettua tehtävää.

Koeajot jatkuivat muutaman päivän jälkeen, jota ennen myös automaatiomuutos saatiin tehtyä. Automaatiomuutoksessa mittauslaitteelta lähtevät arvot, johtokyky ja lämpötila asennettiin näkymään prosessinäytölle. Mittauslaite poistettiin tämän jälkeen ilman erillistä puulausta, jotta nähtäisiin mahdollisimman hyvin liuoksen aiheuttama mahdollinen tukos. Tilanne oli kuitenkin toisenlainen, mittauslaitteen teflon pää oli täysin sileä, koskematon sekä puhdas. Tämä näkyy kuvassa 24, mikä on otettu heti poiston jälkeen.



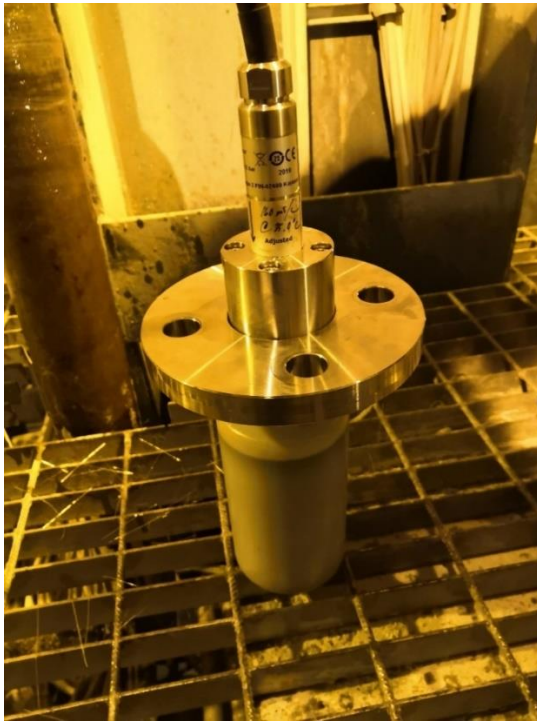
Kuva 24. Mittauslaitteen pää kuuden koeajopäivän jälkeen mitattavassa liuoksessa.

Tämä herätti kysymyksen siitä, mistä lämpötilan heitto johtui edelliseen prosessiyksikköön verrattuna, jos mittalaitteen sensorissa ei ollut esimerkiksi tukosta. Jotta mittalaitteen lämpötila-anturin toimivuus varmistettiin, otettiin linjasta näytepurkillinen liuosta jatko testausta varten. Otetun näytteen lämpötila näkyy kuvassa 25, mikä on suoritettu perinteisellä laserlämpötilamittarilla, joka osoittaa mitattavan pinnan lämpötilan.



Kuva 25. Testihapon pinnan lämpötila.

Eräs tapa testata mittauslaitteen lämpötila-anturin toimivuus on verrata sitä kuvan 25 lämpömittarin tulokseen. Tämä suoritettiin kuvan 26 mukaisesti. On huomioitava, että lasermittaus ottaa lämpötilan nesteen pinnalta, ei nesteestä. Tästä johtuen nesteessä vallitseva lämpötila oli todennäköisesti suurempi.



Kuva 26. Mittalaite testihappoon upotettuna lämpötila-anturin testiä varten.

Sopivan ajan jälkeen, kun mittauslaite oli ollut upotettuna testihappoon, saatiin stabiili kuvan 27 mukainen tulos mittauspääteeltä. Kuvan 25 testi tehtiin toistamiseen odottaen hapon jäähtymistä uudelleen. Tämän jälkeen voitiin varmuudella todeta, että mittauslaitteen lämpötila-anturi näissä olosuhteissa toimi moitteetta. Rikkihaponpitoisuuden todellisuudesta voidaan olettaa, että johtokyvyn ja lämpötilan pohjalta saatu rikkihapon pitoisuus on vähintäänkin suuntaa antava. On huomattavaa, että kyseisenä päivänä regenerointilaitos 2 kiteytysprosessiin oli syötetty tavallista enemmän rikkihappoa.



Kuva 27. Mittauslaitteen tulos testihaposta.

Samalla mittauslaitteelle suoritettiin toisenlainenkin koe. Sama testihappo laimennettiin noin puoleen vedellä. Tämä suoritettiin kemikaalihansikkaat sekä neutralointi- ja regenerointilaitoksen kypäräkokonaisuudessa visiiri alhaalla terveen etäisyyden päästä, sillä veden tiedetään reagoivan erittäin eksotermisesti rikkihappoa sisältävään liuokseen. Laimennettu liuos sai kuvan 28 mukaisen tuloksen päätteeltä.



Kuva 28. Testihapon mittaustulos laimennuksen jälkeen.

Lämpötilan mittaustulos todettiin vielä laserlämpömittarilla, joka osoitti myös kohonneen lämpötilan. Nousut lämpötila oli odotettava edellä mainitun eksotermisuuden vuoksi. Pitoisuudelle ei otettu laboratorio mittauksia, mutta reilusti nousut johtokyky reagoi hyvin tehtyyn laimennukseen.

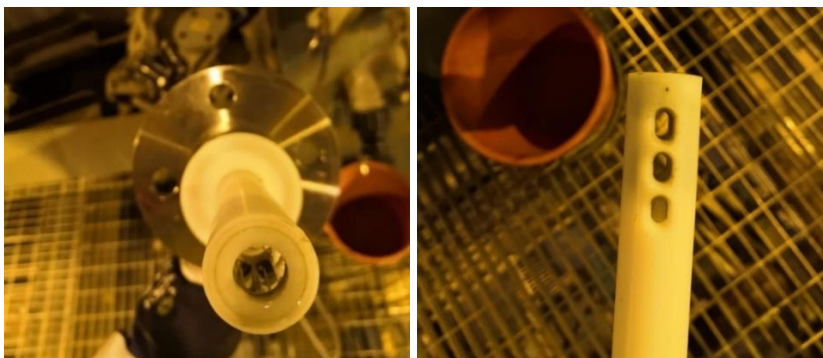
Näiden testausten jälkeen mittauslaite jätettiin likoamaan raakaveteen odottamaan takaisin kytkentää prosessiin, tai mittauslaitteen kärjen muutosta avonaiseksi. Seuraavaa koepäivää suunniteltiin alkavaksi 21.10.2019. Tässä vaiheessa koeajoja, vahva epäily kohdistui lämpötilan nousuun, joka oli yli edeltävän prosessiyksikön lämpötilan. Kun mittauslaitetta käytettiin ulkona, kuvan 24 mukaisesti, huomattiin myös tummuma sensorin ylimmän reiän kohdalla. Tästä nousi hypoteesi, missä riittämätön pääreitit kuristus loisi sivuvirran toisessa mutkassa ilmataskun mittauslaitteen kiinnityskohtaan. Samalla vesi erottuisi höyrynä liuoksesta luoden rajapinnan sekahapon ja erottuneen veden välille. Tämä rajapinta osuisi suoraan kuvan 24 mukaisesti mittalaitteen lämpötila-anturin kohdalle. Nyt, kun vesi ja rikkihappo reagoivat toisiinsa tässä rajapinnassa, syntyy tähän kohtaan putkea lämpimämpi kohta kuin muualle. Tämän selittäisi miksi mittalaitteen, minkä lämpötila-anturi todistetusti toimii, näytti edeltävää prosessiyksikköä korkeampaa lämpötilaa. Hypoteesi testattiin lisäämällä kuristusta päävirrassa, ja koska muutosta ei syntynyt, hypoteesi kumottiin.

Koeajot jatkuivat 21.10.2019 mittalaitteen takaisin asennuksella ja edellisen kappaleen hypoteesin testauksella. Mittauslaitteen lämpötila odotetusti nousi yli 75 °C:en. Erilaisilla kuristusmäärillä pyrittiin muuttamaan virtausta sivuvirrassa tuloksetta. Mittalaite päätettiin jättää seurantaan muutamaksi viikoksi. Väliaikatarkistuksessa 28.10.2019 huomattiin, että lämpötila pysyi edelleen samalla lämpötila-alueella. Samoin, johtokykymittauksen toiminta näytti johdonmukaiselta, lähellä aluetta 350 mS/cm. Mitattu johtokyky nousi, kun rikkihappopitoisuus laski ja vuorostaan laski, kun rikkihappopitoisuus nousi. Tämän jälkeen päätettiin sivuvirtaus poistaa ja asentaa mittalaite kuvan 29 mukaisesti suoraan päävirtaan. Tärkeänä huomiona se, että virtaus kulkee tässä sijoituspaikassa mittalaitteen päässä olevien reikien läpi.



Kuva 29. Mittauslaitteen paikan muutos lämpötilaongelmien jälkeen.

Päivän tarkkailun jälkeen huomattiin, että mittaustulos lämpötilan sekä johtokyvyn suhteen liikkuu edelleen samalla 300 – 400 mS/cm alueella. Laite päätettiin jättää prosessiin, jotta voidaan tarkkailla myös prosessiseoksen vaikutusta mittauslaitteen mekaaniseen kulumiseen. Laite poistettiin prosessista 19.11.2019 ja tiettyjä muutoksia huomattiin, mitkä näkyvät kuvassa 30 a ja b. Tärkeimpänä näistä voitiin havaita, että elektrodipinnien ympärille on alkanut kerääntyä sakkaa.



a)

b)

Kuva 30. Sakan kertyminen sensorin elektrodieihin. a) Pystykuva, b) Sivukuva.

Voidaan kuitenkin olettaa, että sakkaa alkaa kertyä, mikäli linjaa ei puulata vedellä aika ajoin. Tämän, lähes kolmen viikon koeajon aikana, linjaa ei puulattu kertaakaan. Virtaus ja alipaineen luoma vaikutus todennäköisesti estävät sensoria täysin tukkeutumasta. Mittarille suoritettiin 22.11.2019 uuden kytkemisen aikana vastusmittaustesti, varmistamaan, että mittausyksikön antama vastusviesti muuttuu olosuhteiden muuttuessa ja näin varmistetaan, että mittauslaite on edelleen toiminnassa. Tulokset näkyvät taulukossa 6, josta voidaan samalla huomata, ettei mittausyksikö lähettämässä vastusmittauksissa löytynyt mitään tavallista poikkeavaa, vaan toimii niin kuin tarkoitus. Happoliuoksen muutaman ohmin muutoksen selittyvät sillä, että teflonpinnoitettu sensori lämpeni vielä mittauksia tehdessä ja näin siirtyessä pinniltä pinnille, lämpötila oli kerennyt nousta hieman.

Taulukko 6. Vastusmittauksen tulos (Ω) mittausyksiköltä.

Mittausyksikköjen pinnien välinen vastus	Lämpötilan mittaus vesiastiassa, lämpötila noin 22 °C:ta	Lämpötilan mittaus prosessin happoliuoksessa, lämpötila noin 55 °C:ta
1-3	1084	1201
1-4	1084	1203
2-3	1084	1207
2-4	1084	1208

Kun mittauslaite oli laitettu paikalleen, huomattiin sama kuin edellisillä koeajokerroilla, lämpötila alkoi hiljalleen nousta korkeammaksi, kuin palautushappoa edeltävä prosessiyksikön lämpötila. Lämpötila jäi tällä kertaa 70 °C:seen, eli 5 astetta alemmaksi kuin edellisellä kerralla. Tämän selittää prosessin lämpimimmän yksikön, kiteyttimen aiempaa matalampi lämpötila. Sensorin käyttäytymistä seurattiin vielä muutaman viikon ajan, mutta tarkoitus oli edetä suunnitelman mukaisesti ja joko vaihtaa mittauspaikkaa, tai siirtyä testaamaan toisenlaista sensorin päätä, joka oli tarkoitus sijoittaa säiliön kylkeen. Johtokyky vaihteli viikkojen aikana niin kuin aiemmin, johdonmukaisesti alueella 300 – 400 mS/cm.

Seuraavaksi siirryttiin tarkastelemaan sitä, että sijoituspaikkaan vaikuttava yhden bar:in alipaine voi vaikuttaa mittauslaitteen luotettavuuteen. Alipaineen vaikuttama voima on arviolta 1 atm:n verran. Tiedetään yleisesti, että se vastaa nestepatjan korkeutena noin

10 metriä. Tämä vahvistaa sitä olettamusta, että sijoituspaikka mittarille saattoi olla liian korkealla putkessa, jolloin noin 5 – 7 metriä korkeammalla oleva haihdutin saattaisi vallitsevallaan alipaineella vaikuttaa nestepatjaan sensorin kohdalta, aiheuttaen esimerkiksi kuplia tai epätasaista virtausta. Tämä loisi ympäristön, mikä voisi vaikuttaa jatkuvatoimisen mittauslaitteen mittauksen luotettavuuteen. Koeajoja ajatellen, voisi olla järkevää tarkistaa tämä hypoteesi siirtämällä mittauspaikka muutaman metrin alemmas. Esimerkiksi alemmalle kerrokselle heti syöttöpumpun jälkeen. Muutos tehtiin ja tämä näkyy kuvassa 31.



Kuva 31. Alemmalla sijaitseva mittauspaikka.

Sillä sensorin lämpötila on korkeampi kuin edellisen prosessiyksikön lämpötilan mittauksien arvot ja jatkuvatoimisen rikkihaponmittausyksikön sensorin toiminta on todettu usealla eri menetelmällä luotettavaksi, on järkevää arvioida uudelleen edellisen prosessivaiheen lämpötilan mittauksia ja niiden tehtäviä prosessia ajatellen. Edellinen prosessiyksikkö, sakeutin, sisältää kolme lämpötilan mittausta; ylivuodossa, säiliön kannessa sekä pohjassa. Ylivuodon lämpötilan tarkoituksena on varmistaa, ettei

ylivuoto ole tukossa ja näin laskeva lämpötila indikoi tukkeutumasta. Sijainniltaan lämpötila-anturi mittaa osittain höyryseoksen lämpötilaa nesteen yläpuolella eli ei ole nesteeseen upotettuna. Näin ollen alle 60 °C:n lämpötila voidaan selittää kaasun mittaukseen liittyvillä lämpöhäviöillä. Säiliön kannessa olevan mittauslaitteen tilanne on samankaltainen. Mittalaite on harvoin nesteessä upoksissa ja näin mittaa pääosan aikaa säiliön kaasutilan lämpötilaa. Viimein säiliön pohjan lämpötila, joka on useasti yli 60 °C, mutta alle 65 °C, lämpötilan mittaus on lisätty kyseiseen paikkaan, jotta se indikoisi pohjan tukkeutumisesta. Mittauksen sensori on upoksissa kartionmuotoisen säiliön pohjassa, eli raskaan sakan seassa. Näin ollen pohjan lämpötilan noin 60 °C:en lämpötila selittyy eristymisen kautta. Lisäksi säiliön yläosa on varmasti lämpimämpi kuin alaosa, sillä sisään tuleva neste on yli 80 °C ja sakeuttimen alaosan aines seisoo pidempää aikaa kuin ylite virtaa. On myös järkevä olettaa, ettei yhden hyvin eristetyn prosessiyksikön aikana lämpöenergiähäviö ole yli 20 °C:ta. Nämä huomioon ottaen, erot jatkuvatoimisen rikkihapon mittauslaitteen ja edeltävän prosessin lämpötilan mittauksien välillä on loogisia. Lämpötilalle palautushapossa, eli sakeuttimen jälkeiselle säiliölle, tehtiin viimeinen lämpötilamittaus hyödyntäen mittarissa olevan nesteen laajenemiseen perustuvaa lämpömittaria ja hapon juoksuttamista suoraan säiliöstä mittarin päälle. Lämpömittarin tulos näkyy kuvassa 32. Lämpömittari näytti samaa kuin jatkuvatoimisen rikkihappomittarin lämpötila-anturi sillä hetkellä, 73 °C.



Kuva 32. Lämpötilamittarin tulos.

Näin ollen voidaan olettaa, että sensorin mittaustulos, vaikka se on edellisen prosessiyksikön mittauksesta poikkeava, näyttää luotettavaa tulosta. Tämä on kuitenkin haaste, mikä liittyy mittausyksikön reseptin lämpötila-alueisiin. Mittausyksikköön asennetun reseptin lämpötila-alueen yläraja, mikä on asetettu rikkihapon pitoisuus alueelle 60 – 80 %, on 70 °C:ta. Tästä yhteistyössä laitteenvalmistajan kanssa muodostettiin uudistettu resepti, mikä vastaisi kyseistä pitoisuutta ja lämpötila-aluetta.

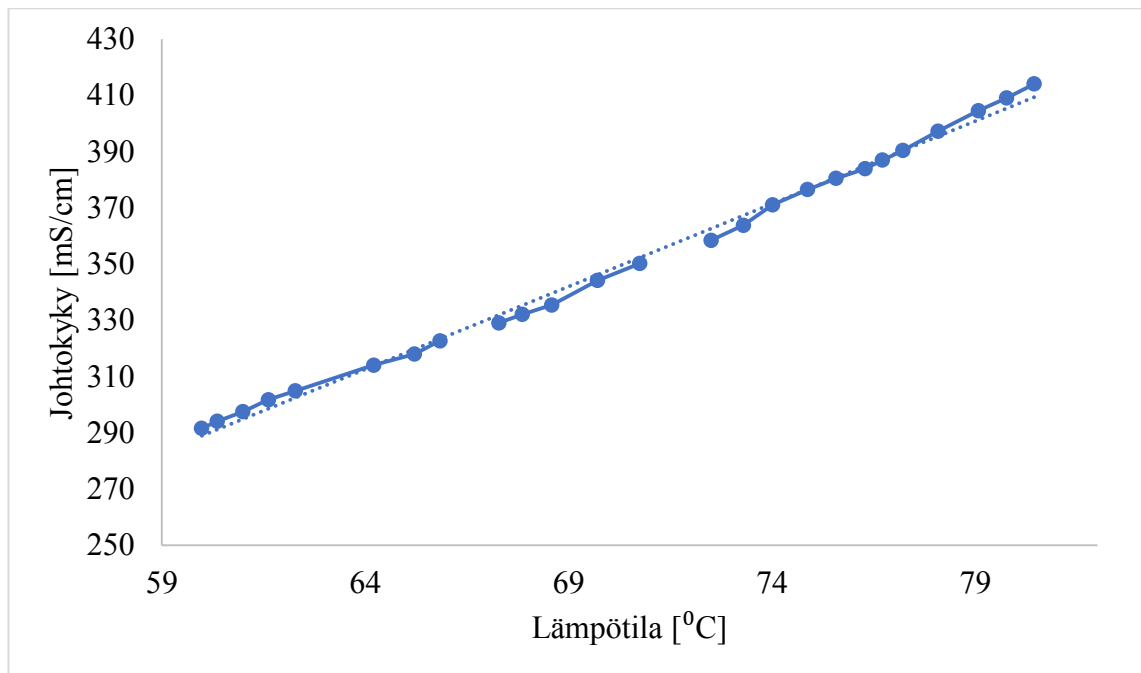
Uuden lämpötilan ja johtokyky kuvaajan saavuttamiseksi lämpötila-alueelle 60 – 80 °C:ta, päätettiin suorittaa laboratoriossa testi. Välineistö näkyy kuvassa 33. Tarkoituksena oli lämmittää regenerointilaitos 2 palautus happoliuosta ja katsoa kuinka johtokyky käyttäytyy. Palautushapon rikkihappopitoisuus oli 1292 g/l (6.3.2020), vastaten noin 76 m-% pitoisuutta. Mittaus tehtiin laboratoriokokeen yhteydessä.



Kuva 33. Jatkuvatoimisen rikkihapon mittauslaitteen lämpötilagradientin määrittämiseen tarvittava laitteisto.

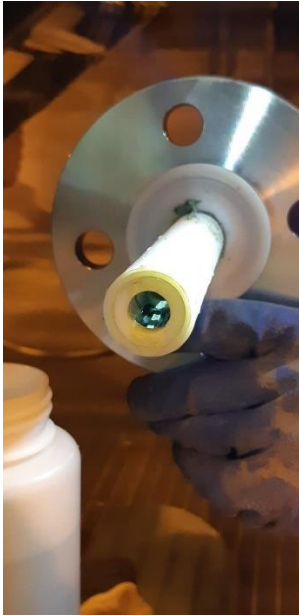
Kokeen aikana happoa lämmitettiin lämpölevyllä ja liuosta sekoitettiin koko kokeen ajan magneettisekoittimella (sekoittimen nopeus noin 600 kierrosta minuutissa). Liuos lämmitettiin 60 °C:seen, josta alkoi johtokyvyn seuranta. Johtokyky alkoi käyttäytyä edellisten mittaustulosten perusteella, mutta vaihtui nopeasti värähtelemään voimakkaasti eri johtokyvyn alueille, 200 – 400 mS/cm. Koe suoritettiin yli 80 °C:ssa, mutta vain seurattiin, sillä suuresti heilahtelevien arvojen raportointiin ei nähty järkeä.

Päätettiin yrittää lämmittämisen sijasta jäähdyttämistä, sillä lämmittäessä palautushappoliuosta huoneenlämmöstä 80 °C lämpötilaan aiheuttaa liuoksessa termodynaamisia muutoksia, sekä muutoksia reaktiokinetiikkaan rikkihapon, metallionien ja metallisulfaattisuolan välillä. Tämän huomattiin aiheuttavan suuria muutoksia johtokykymittauksessa. Näin ollen päätettiin, että liuos lämmitettäisiin ensin 80 °C:seen, jonka jälkeen liuos jäähdytetään 60 °C asteeseen. Tulokseksi saatiin lineaarinen kuvaaja, joka jäljittelee koeajan aikana paikallisnäytöltä luettuja johtokyvyn arvoja eri lämpötilan, sekä pitoisuuksien aikana. Laboratoriokokeen tulokset on esitetty kuvassa 34. Näiden näytepisteiden perusteella kuvaan 34 piirrettiin vielä trendiviiva käyttäen lineaarista regressiota.



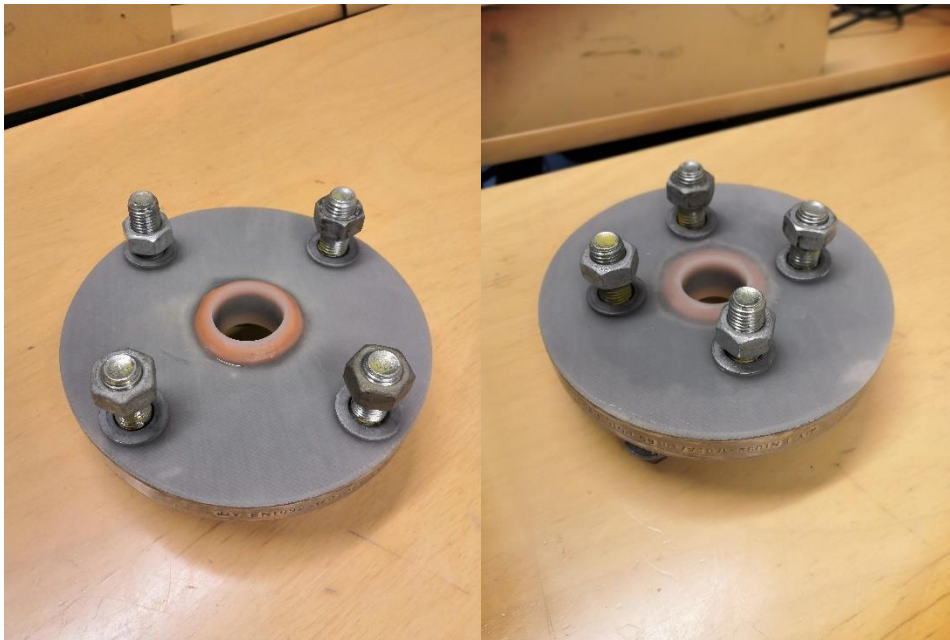
Kuva 34. Liuoksen johtokyky lämpötilan funktiona. Näytteiden lukumäärä 25.

Mittauslaitteen paikan siirto heti pumpun jälkeen (kuva 31) osoittautui haastavaksi. Ensimmäistä kertaa koeajon aikana johtokyky alkoi heilahdella voimakkaasti. Voimakkaalla tarkoitetaan yli 100 mS/cm verran sekunnin sisällä. Aluksi ajateltiin paikan yhteyden vaihdossa muutettu signaalin vahvistinta, mutta näin ei oltu tehty. Kyse on varmasti pumpun jälkeen syntyvistä epätasaisista virtauksista, jolloin mittari saattaa ilmakuplien vuoksi mitata ilmaa. Laitevalmistajan edelliset kokemukset viittasivat samaan. Mittauslaitteen sensorille suoritettiin vielä viimeinen mekaanisten ominaisuuksien ja tukkeutumista tutkiva ajanjakso viisi viikkoa, jonka tuloksen näkyvät kuvassa 35. Tämän perusteella voitiin vahvistaa, että mikäli putkistoa ei huuhdella säännöllisesti vedellä, eli puulata, tukkeutuu mittari. Kuvassa 35 näkyvää sensorin päätä on jo huuhdeltu vedessä ja laimeassa rikkihapon ja veden seoksessa. Silti kuvasta voidaan nähdä sakan pinttyneen sensorin sisälle, jonka lisäksi on havaittavissa pientä mekaanista kulumista. Sakan pinttyvät saatiin pois huolellisella pitkäkestoisella liuotuksella.



Kuva 35. Sensorin mekaanisten ominaisuuksien analysointi.

Valitettavasti koeajojen jatkotutkimukset jouduttiin päättämään toistaiseksi, johtuen Korona-viruspandemiasta, mikä esti käytännössä kaikki testaukseen liittyvät tehtävät tehtaalla. Tarkoituksena on jatkossa lämpötilaan liittyvien ongelmien ratkettua ja uuden reseptin päivytyksen jälkeen sijoittaa mittauslaitteen avopäinen sensori säiliön kylkeen. Diplomityön yhteydessä suunniteltiin uudenlainen laippaliitin, jolla voi liittää puolta suurempaa säiliöyhteeseen pienemmän laippaliitoksen. Näin säästytään turhilta ja kalliilta säiliömuovi muutoksilta. Innovaatio näkyy kuvassa 36. Kehitetty laippaliitoksen toteutus on päällystetty happamia olosuhteilla kestäväällä muoviseoksella. Avopäisen sensorin kanssa ei tule samankaltaisia ongelmia sakan aiheuttaman tukkeuman kanssa.



Kuva 36. Kehitetty laippaliitos yhdistämään pienemmän laippaliitoksen suurempaan yhteeseen.

Kun mittauslähettimeen on tehty reseptipäivitys ja avopäinen sensori on asennettu säiliöön, on järkevää vielä seurata ja tehdä tarkentavat mittauslaitteen tarkastukset laboratoriossa. Jos tulokset osoittautuvat luotettavaksi, olisi järkevää miettiä mittauslaitteen yhdistämistä laitoksen automaatiojärjestelmään rikkihapon syöttöpumppua ohjaavaksi parametriksi.

8.6 Tulokset ja yhteenveto

Outokumpu Stainless Oy:n kylmävalssaamon regenerointilaitos 2:ssa suoritettiin kuusi kuukautta kestävä koeajo jatkuvatoimisen rikkihapon mittauslaitteen sopivuudesta käytettäväksi osana prosessia. Koeajon aikana käsiteltiin mittauslaitteen sijainnin merkitystä, seoksen aiheuttamaa mekaanista rasitusta sensorille sekä mittaus tulosten luotettavuutta.

Koeajon aikana tarkasteltiin kolmea erilaista mittauspaikkaa, joista jokaisella oli oma vaikutuksensa mittaus tulokseen. Ensimmäinen, jossa päävirtaan oli lisäksi asennettu sivuvirta, osoittautui tukkeutumisherkäksi, sillä koeajojen aikana siinä huomattiin vaikeaksi ylläpitää tarvittavaa virtausta sivuvirrassa. Riittävä virtausnopeus sivuvirrassa olisi mahdollistanut mittauslaitteen hitaamman likaantumisen. Kohtisuora sijoitus

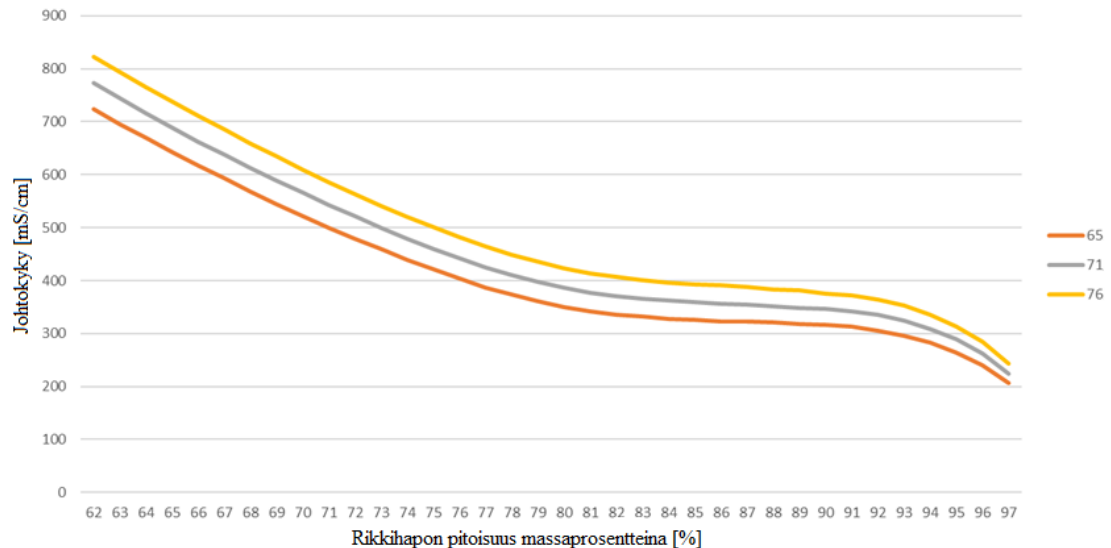
päävirtaan venttiililiitoksella osoittautui varteenotettavimmaksi vaihtoehdoksi tulosten perusteella, mutta tämä sijoituspaikka ei ole yhtä yksinkertaista huoltaa. Viimeinen sijoituspaikka umpinaiselle sensorille oli noin puoli metriä pumpun jälkeen, mikä osoittautui huonoimmaksi paikaksi. Tämä synnytti suurta varianssia johtokykymittaukselle epäsäännöllisen virtauksen vuoksi, jolloin sensorin ympäristö saattaa vaihdella ilman ja kokonaan kehittyneen virtauksen välillä. Koeajossa ei ehditty siirtyä avopäisen sensorin kokeiluun, jolle sijoituspaikaksi suunniteltiin säiliön kylkeä. Laitevalmistajan mukaan, sekä koeajon pohjalta tehdyn analyysin perusteella, tämä mittauspaikka olisi voinut olla kaikkein lupaavin. Koeajon kulku ja eri mittauspaikkojen sijainnit sekä sijainnista tehdyt päähavainnot näkyvät taulukossa 7.

Taulukko 7. Koeajon sijaintien muutokset ja niistä tehdyt havainnot.

Sijoitus	Päähavainnot
Sijoitus 2 m pumpun jälkeen sivuvirralla	Lämpötila ja pitoisuus yli mittaus alueen Sivuvirtaa ei saada pysymään auki Tukkeutuu helposti Johtokyky noin 300 - 350 mS/cm
Sijoitus 2 m pumpun jälkeen ilman sivuvirtaa	Lämpötila ja pitoisuus yli mittaus alueen Alipaineen vaikutus Johtokyky noin 300 - 350 mS/cm
Sijoitus 1 m pumpun jälkeen suoraa putkeen	Lämpötila ja pitoisuus yli mittaus alueen Pumppu aiheuttaa kovia virtauksia Tukkeutumaa alkaa syntyä Johtokykyä ei pysy stabiilina

Prosessilämpötilan mittaus osoittautui haasteeksi. Tulosten objektiivinen tarkastelu johti siihen, että huomattiin edellisen prosessiyksikön ja mittauslaitteen lämpötilan mittauksen olevan koko koeajon ristiriidassa. Ristiriita onnistuttiin kääntämään uuden mittauslaitteen voitoksi erilaisilla ulkoisilla mittauksilla, jotka osoittivat, että jatkuvatoiminen rikkihapon mittauslaite näytti luotettavaa tulosta, joka oli noin 4 – 6 °C:ta matalampi kuin kiteyttimen. Lämpötilan mittaus on avainasemassa mittaustuloksen luotettavuuteen, sillä johtokyky tietyssä lämpötilassa seuraa tiettyä

reseptiä, eli lämpötilan, johtokyvyn ja konsentraation xyz-kuvaajaa. Lämpötilasta huomattiin myös kirjallisuudessaakin käsitelty johtokyvyn haaste (Darling 1964). Haaste on se, että johtokyky saa matalilla lämpötiloilla, massa - % ollessa 80 – 90, lähes saman johtokyvyn arvon, koska funktion on joko parabolinen tai laakea. Tämä näkyy myös kuvassa 37.



Kuva 37. Johtokyky eri lämpötilojen funktiona. (Valmet Oy)

Kuva 37 heijastaa hyvin puhtaalle rikkihapolle tehtyjä tutkimuksia. Tärkeä eroavaisuus kuvan 37 ja regenerointilaitoksen liuoksen kanssa on se, ettei regenerointilaitoksen happoseos ole puhdasta rikkihappoa vaan sisältää muun muassa jäämiä fluorivety- ja typpihaposta sekä liuoksessa on vettä.

Kuva 37 on rakennettu taulukon 8 ja kuvan 16 pohjalta. Taulukko 8 sisältää satunnaisnäytteitä koeajon aikaisista näytteenotoista tammi-helmikuussa. Näytteiden ottaminen ei onnistunut odotusten mukaisesti ja tuloksissa voidaan huomata ristiriitoja. Näytteitä ei huonon organisoinnin, ongelmatilanteiden, sekä paikkasiirtelyiden vuoksi saatu riittävästi. Huomiona taulukon 8 mittaustuloksista on se, ettei rikkihapon pitoisuudet juuri eroa yrityksen sisäisten tutkimusten datasta. Ristiriita johtokykymittausten välillä viittaisi siihen, että tilanne olisi näillä asetusarvoilla, eli resepteillä, juuri mittauksen kannalta haastavalla pitoisuusalueelle, jota käsiteltiin kappaleessa 7.2.

Taulukko 8. Mittaustuloksia koeajon ajalta.

Päivämäärä	Mittauslaite	Laboratorio
24.1.2020	352,4 mS/cm	74,8 m-%
28.1.2020	-	76,6 m-%
31.1.2020	-	76,6 m-%
7.2.2020	358,9 mS/cm	72,3 m-%
7.2.2020	359,1 mS/cm	76,4 m-%

Sisäisten tutkimusten perusteella tiedetään, että rikkihapon pitoisuus on käytännössä aina normaalin toiminnan aikana 70 ja 80 m-% välillä, eikä pitoisuus vaihtelee lyhyessä ajassa kovinkaan paljon. Mittauslaitteen johtokyky oli koko koeajon ajan varsin johdonmukainen muutoksiltaan ja pysyi 300 – 360 mS/cm välillä. Koeajon aikana ei silti päästy tarpeeksi lähelle arvioimaan Darling (1964) esittämän kuvaajan ja palautushappoliuoksen käyttäytymistä tasoittuneilla alueilla, joissa muutaman mS:n muutos aiheuttaisi suuren muutoksen rikkihapon pitoisuudessa. Koeajo vahvisti kuitenkin olettamusta siitä, että oikeanlaisten kalibrointien, sekä lisäkokeiden jälkeen mittauslaitteen reseptin tarkkuutta olisi voitu parantaa entisestään. Olisi vain ajan kysymys, milloin mittauslaite olisi saatu kuvaamaan kiteytysprosessin todellista rikkihappopitoisuutta tarvittavalla tarkkuudella.

Laitteen mekaanista kulumista arvioitiin myös koeajon aikana, mistä puolen vuoden jälkeen voidaan todeta sensori varsin kestäväksi. Merkittäviä mekaanisia muutoksia ei sensoriin syntynyt. Ainoastaan umpipäisen sensorin ongelmaksi syntyi sakan kerääntyminen aiheuttaen näin sensorin likaantumisen ja lopulta tukkeutumisen. Tässä tilanteessa vaihto avopäiseen sensoriin olisi todennäköisesti järkevin ratkaisu.

9 SAATTOLÄMMITYKSEN KANNATTAVUUS

Osana soveltavaa osuutta tarkastellaan rikkihapon syöttölämpötilan vaikutusta kiteytyskiertoon. Minkälainen vaikutus sillä on kiteytystapahtumaan sekä voidaanko tehdä johtopäätöksiä tarvittavan rikkihapon määrästä kiteyttimessä lämpötilan suhteen. Tiedon avulla on tarkoitus parantaa rikkihapon pitoisuuden hallintaa ja näin edesauttaa jatkuvatoimisen rikkihappomittauksen hyödyntämistä osana kiteytysprosessia.

9.1 Suunnitelma ja tavoite

Tarkoituksena tässä kappaleessa on selvittää, onko termodynaamisesti kannattavaa saattolämmittää kiteyttimelle syötettävän rikkihapon linjastoa ja jos on, niin miltä osin. Tarkastelu tehdään kahdessa osassa:

1. Selvitetään rikkihapon poistumislämpötila linjastosta hyödyntäen Reynolds'in analogiaa.
2. Selvitetään syötettävän rikkihapon poistumislämpötilan vaikutus kiteyttimen yksinkertaistettuun energiataseeseen.

9.1.1 Rikkihapon poistumislämmön määrittäminen

Saattolämmityksen sijoituspaikaksi suunniteltiin suoraa 200 metristä teräsputkea, jota pitkin rikkihappo pumpataan happovarastosta kiteyttimeen ja jonka säde on 0,0127 cm. Putken alkupäähän syötetään arviolta 15 °C:ssa (= T_0) olevaa 93 m-%:sta rikkihappoa. Putken sisäpinnan lämpötilan T_s oletetaan olevan 100 °C:ssa. Taulukosta 9 nähdään saattolämmityksen toteutukseen tarvittavaa dataa regenerointilaitos 2:n kohteesta.

Taulukko 9. Sisäisistä dokumenteista rikkihapon ja tarkasteltavan teräsputken arvoja.

Ominaisuus	Arvo
Dynaaminen viskositeetti μ (25 °C)	0,0238 Pas (Lähde: Anton Paar, 2020)
Tiheys ρ (93 m-%)	1820 kg/m ³
Virtausnopeus v	0,164 m/s
Putken halkaisija D	0,0254

Käyttämällä taulukon 9 arvoja voidaan laskea kinemaattinen viskositeetti Reynolds'in lukua varten: $\nu = \frac{\mu}{\rho} = 1,3 \times 10^{-5} \frac{m^2}{s}$. Nyt voidaan laskea Reynolds'in luku kaavalla (41):

$Re = \frac{Dv}{\nu} = 318$. Tämä arvo viittaa hyvin laminaariseen virtaukseen, sillä turbulenttisen ja laminaarisen alueen välillä oleva siirtymäalue on vasta noin 3000 Reynolds'in luvun paikkeilla (Kundu et al. 2008). Moody-diagrammista löytyy tällä Reynolds'in luvulla kitkakertoimeksi 0,095. Tällöin saadaan Stokesin arvoksi alla olevalla yhtälöllä:

$$c_f = \frac{h}{\rho v c_v} = \frac{0,095}{2} = 0,0475$$

Rikkihappoliuoksen poistumislämpötila putkesta T_L voidaan ratkaista yhtälöstä (40) seuraavien vaiheiden kautta:

$$\begin{aligned} \ln \frac{T_L - T_s}{T_0 - T_s} + c_f \frac{4L}{D} &= 0 && \Leftrightarrow \ln \frac{T_L - T_s}{T_0 - T_s} = -c_f \frac{4L}{D} \\ \Leftrightarrow \frac{T_L - T_s}{T_0 - T_s} &= e^{-c_f \frac{4L}{D}} && \Leftrightarrow T_L - T_s = e^{-c_f \frac{4L}{D}} (T_0 - T_s) \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow T_L = (T_0 - T_s) e^{-c_f \frac{4L}{D}} + T_s. \quad (47)$$

Sillä termi $(T_0 - T_s) e^{-c_f \frac{4L}{D}}$ voi saada vain negatiivisia arvoja ja T_L lähestyy lopulta T_s luonnollisestikin, on hyvä tarkastella vain tätä termiä. Sijoitetaan yllä annetut arvot parametreille yhtälöön (47)

$$(T_0 - T_s) e^{-c_f \frac{4L}{D}} \approx 0, \text{ kun } L \approx 1,5 \text{ m.}$$

Toisin sanoen, kun saattolämmitys on levitetty 1,5 metrin pituudelle, saavuttaa putkessa virtaava fluidi käytännössä putken sisäpinnan lämpötilanarvon. On tärkeää kuitenkin huomioida, että mikäli saattolämmitys päättyy 1,5 metrin jälkeen, alkaa fluidi hiljalleen jäähtyä putkessa, sillä putken sisäpinta ei ole enää saattolämmityksen jälkeen lämmitettynä.

Teollisuuden palveluntarjoajien haastattelun jälkeen on kuitenkin järkevää mitoittaa saattolämmitys pidemmälle matkalle. Käytännössä, kun putken halkaisija, eristemateriaali ja haluttu loppulämpötila ovat palveluntarjoajalla tiedossa, on mahdollista toteuttaa niin kustannus- kuin energiatehokas saattolämmitys-järjestelmä. Tähän tilanteeseen hyvä ratkaisu olisi itseään säätelevä lämmönkestävä saattolämmitys.

9.1.2 Kiteyttimen yksinkertaistettu energiatase

Regenerointilaitoksen 2 kiteytyksen virtaukset koostuvat kolmesta virrasta. Ensimmäinen, niin sanottu päävirta on haihduttimesta ylivuotava virta. Toinen virta saapuu hyvin lämpimänä, 150 °C, uppokuumentimelta ja viimeinen on tuoreen rikkihapon syöttövirta. Tässä kappaleessa on tärkeä tehdä ensin seuraavat oletukset sekä prosessin arvot näkyvät taulukossa 10.

1. Kiteyttimeen virtaavat virrat sisältävät vain rikkihappoa ja vettä.
2. Sekoituksen tekemää työtä ei oteta huomioon.
3. Kiteyttimessä tapahtuvien reaktioiden reaktiolämpöjä ei oteta huomioon.
4. Väkevemmän rikkihapon ja vesien välisestä sekoittumisesta syntyvää energianmuutosta ei oteta huomioon.

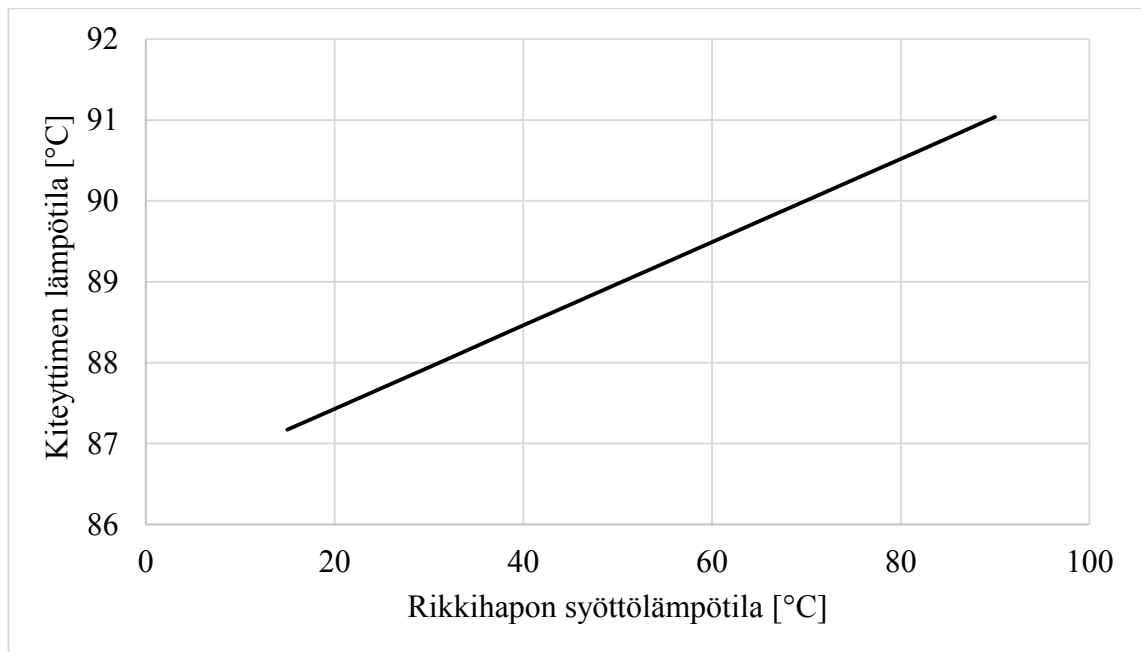
Taulukko 10. Prosessin virtauksen arvot.

Ominaisuus	Virtaus haihduttimelta	Rikkihapon tuorevsyöttö	Virtaus uppokuumentimelta
H ₂ SO ₄ virtaus [kg/h]	6750	546	1075
H ₂ O virtaus [kg/h]	1800	70	200
c_{P,H_2SO_4} [J/(kg·°C)]	134 000	134 000	134 000
c_{P,H_2O} [J/(kg·°C)]	418 600	418 600	418 600
Lämpötila [°C]	83	15	150

Energiataseen pohjalta loppulämpötilalle T_l voidaan kirjoittaa yksinkertaistettu yhtälö:

$$T_l = \frac{(m_1 c_{p1} T_1 + \dots + m_n c_{pn} T_n)}{(m_1 c_{p1} + \dots + m_n c_{pn})}. \quad (48)$$

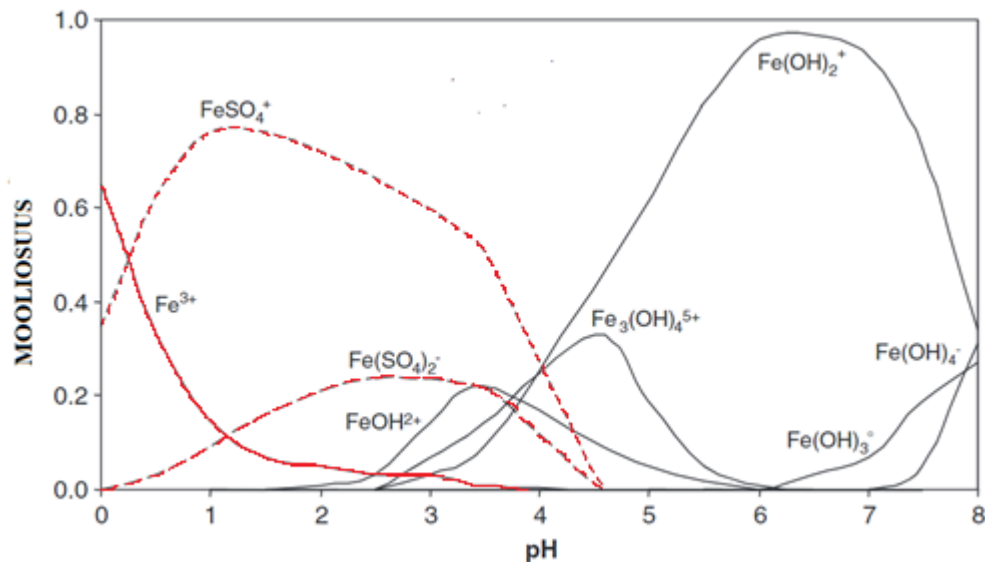
Yhtälön (48) avulla voidaan arvioida rikkihapon syötön lämpötilan riippuvuutta loppulämpötilaan. Kuvaaja riippuvuudesta näkyy kuvassa 38.



Kuva 38. Rikkihapon syötön lämpötilan vaikutus kiteytimen ulosvirtauksen lämpötilaan.

On myös järkevää tutkia rinnalla, minkälainen vaikutus on lämpötilan nousulle kiteytykseen sekä metalli-ionien liukoisuuteen. Sillä vaikka tilanne olisi termodynaamisesti energiatehokkaampi, eikä esimerkiksi rikkihappoa tarvitsisi syöttää yhtä paljon, on kannattavaa tutkia kirjallisuudesta todellisia vastaavia tilanteita. Sinisalo (2018) huomasi, että myös palautushapon määrän vähentämisellä olisi kiteytimen lämpötilaa ajatellen nostava vaikutus.

Huang et al. (2015) tekemässä tutkimuksessa tarkasteltiin metallien uuttamista rikkihapolla eri lämpötiloissa (140 – 200 °C). He havaitsivat, että rauta liukenee paremmin korkeissa lämpötiloissa, sillä lämpötila kiihdyttää raudan konversiota FeSO_4 :sta muotoon $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$. Tämän muodon huomattiin olleen myös dominoiva tutkittavan regenerointilaitoksen rautakiteiden suhteen (Lindström 2017). On tärkeää tarkentaa, että lämpötila-alue on myös yli 60°C astetta korkeampi kuin tässä työssä tarkastellussa tilanteessa eikä tutkimuksessa ole kyse saostus vaan uutto. Raudalle on yleisesti voimassa eri pH alueilla kuvan 39 mukainen tilanne.



Kuva 39. Raudan käyttäytyminen eri pH-alueilla. Fe²⁺-, Fe³⁺- ja SO₄⁻ ionien käyttäytyminen punaisella. Muokattu alkuperäisestä lähteestä Letcher (2007).

Kromi on kiteytymässä pääsääntöisesti sulfaattimuodossa Cr₂(SO₄)₃ ja nikkeli samoin NiSO₄ (Lindström 2017). Sulfaattimuoto näkyy myös (Schweitzer et al. 2010) kromin kidemuotolistauksessa. Nyman et al. (1984) huomasi kromin saostumisen parantuvan korkeimmissa lämpötiloissa. Tärkein näissä tutkimuksissa osoitettua asia kiteytymisen lämpötilaan riippuen oli se huomio, että mitä matalampi lämpötila ja rikkihapon konsentraatio, sitä pidempi edellytys on viipymäajalle.

9.2 Yhteenveto

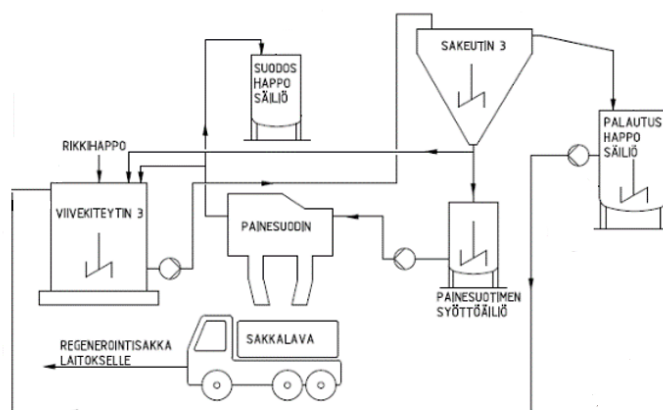
Saattolämmitys näyttää laskelmien pohjalta vaikuttavan koko kiteytymisen lämpötilan kasvuun suotuisasti. Jo rikkihapon 60 °C asteen sisääntulolämpötilalla kiteyttimeen saadaan muutaman asteen nousu kiteytymisen lämpötilassa. Tämä on kappaleessa käsiteltävien asioiden pohjalta suotuisa muutos voimassa olevaan kiteytysprosessiin energiatehokkuuden ja kiteytyksen toiminnan parantumisen myötä. Korrelaatiota tarvittavan rikkihapon syötön määrän, sekä lämpötilan kasvun suhteen on kuitenkin haastavaa näiden tietojen pohjalta luoda.

10 SUODOSHAPON VAIKUTUS JA KÄYTTÖ

Osana regenerointilaitos 2:n prosessia, on alun perin ollut painesuotimelta syntyvän suodoshapon kierrätys takaisin kiteytysprosessiin tai haihdutusprosessista syntyvän tuotehapon sekaan. Alkuperäinen tarkoitus suodoshapolle on ollut syöttää se tuotehapon sekaan, jolloin peittaustapahtumassa käytetty sekahappo saa rikkihapon fluorivetyhapon ja typpihapon rinnalle. Vuonna 2016 tehtiin muutos yhdellä viidestä käsittelylinjoista, ajaa peittaustapahtumaa vain kahden hapon seoksella eli fluorivetyhapon ja typpihapon seoksella. Tällöin suodoshappoa alettiin kierrättää takaisin regenerointilaitos 2:n kiteytyskiertoon.

Vuosien mittaan huomattiin, että kiteytyskiertoon alkoi kertyä enemmän happoa kuin sitä kierrosta poistui. Tämä toi useita haasteita kiteytysprosessin toiminnalle, esimerkiksi tuoreen rikkihapon syötössä tarpeelliset katkokset. Ratkaisu ei ollut silloin ilmiselvä, kunnes alueen päivämestari Vesa Saarenpää sai ajatuksen alkaa jaksottaa suodoshappoa osan aikaa takaisin kiteytysprosessiin ja lopun ajan muiden linjojen varastosäiliöihin mitkä hyödynsivät kaikkien kolmen hapon seosta.

Tarkoitus on suodoshapon operointiteknisellä muutoksella parantaa kiteytysprosessin kapasiteettiongelmaa, jotta rikkihappoa voitaisiin syöttää jatkuvatoimisesti ja tasaisesti. Tämän tavoitteen saavuttaminen on välttämätöntä, mikäli halutaan saavuttaa maksimaalinen hyöty myös jatkuvatoimisesta rikkihapon mittauksesta. Kappaleen hahmottamista varten kuvassa 40 nähdään yksinkertaistettu kuva regenerointilaitos 2 kiteytyskierrosta.



Kuva 40. Regenerointilaitos 2 kiteytyskierto (Muokattu alkuperäisestä lähteestä Outokumpu Stainless Oy).

10.1 Suodoshapon rooli regenerointiprosessissa

Sen sijaan, että käsittelylinjoille pumpattaisiin peittaushappoon tuoretta rikkihappoa suoraan altaiden kierrätysäiliöihin, päätettiin kiteytysprosessin viimeisen yksikkövaiheen painesuotimen happo syöttää regenerointiprosessissa syntyvän tuotehapon sekaan. Suodoshapon rikkihappopitoisuus on laitoksen laboratorio tutkimusten perusteella noin 60 %. Näin regenerointiprosessista saatiin huomattavasti tehokkaampi ja tuoreen rikkihapon käyttöä vähennettiin.

Kiteytyskierto pähkinänkuoressa sisältää vaiheet kiteytys, sakeutus ja suodatus. Ennen suodatusta on painesuotimen syöttösäiliö, jossa on sekahappoa ja huomattava määrä metallisulfaattisakkaa. Pumppaus-säiliössä on edelleen korkea rikkihappopitoisuus, noin 60 %. Painesuotimesta syntyvän sakan koostumusta on tutkittu Outokummun Tornion tehtailla paljon, ja näiden analyysien pohjalta se sisältää keskimäärin taulukosta 11 mukaisesti eri yhdisteitä.

Taulukko 11. Metallisulfaattisakan pitoisuudet.

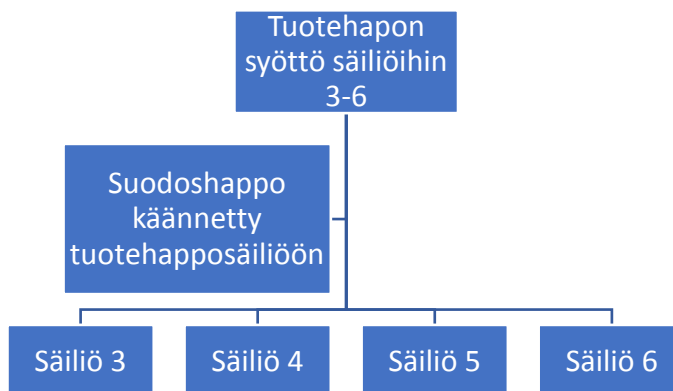
Ominaisuus	Pitoisuus
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	50 %
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	5 %
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5 %
H_2SO_4	30 %
H_2O	10 %

Taulukosta 11 voidaan nähdä, että tuotesakka sisältää myös rikkihappoa merkittävässä määrin ja siten osa rikkihaposta poistuu prosessista sakan mukana, mutta toisaalta se konsentroituu painesuotimesta syntyvän suodoshapon pääkomponentiksi. Suodoshappo on siis syöttösäiliössä olevan sekahapon nesteseos ilman metallisulfaattisuolaa. Taulukosta 11 on myös hyvä huomata sen korkeat nikkelin ja kromin pitoisuudet. Tämä metallisakka jatkaa kappaleessa 2.3 mainittuun sakankäsittelyprosessiin.

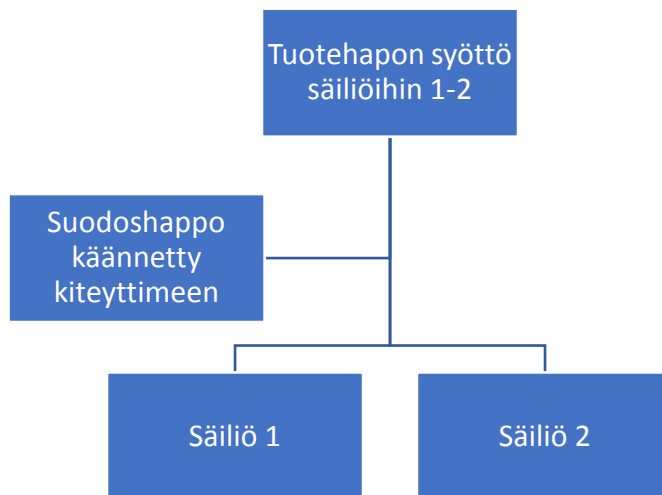
10.2 Ajo-ohjelmukset

Kuvasta 40 voitiin huomata, että painesuotimella syntyvä suodoshappo voidaan ajaa joko kiteyttimeen tai tuotehapposäiliöön. Suodoshapon syötön jaksotus on tarkoitus toteuttaa tehtävissä koeajoissa näiden kahden vaihtoehdon välillä. Sillä edellä mainittu käsittelylinja 2 ei käytä peittaustapahtumassaan rikkihappoa, täytyy kuvan 40 ulkopuolelle hahmotella lukijalle se, että tuotehapposäiliöstä tuotehappo pumpataan edelleen happovarastoon, missä on 6 happosäiliötä. Säiliöt 1 ja 2 on tarkoitettu vain käsittelylinjan 2 käyttöön, mikä hyödyntää vain kahden arvoista peittaushappoa. Muut säiliöt (eli säiliöt 3 – 6) ovat yhteisiä käsittelylinjoille 1, 3 ja 4. Näin ollen tuotehappo saa sisältää rikkihappoa, kun tuotehappolla täytetään säiliöitä 3 – 6. Käänteisesti taas, kun säiliöitä 1 – 2 täytetään, tuotehapon rikkihappopitoisuuden täytyy olla merkityksetön.

Näin muodostuu ajotapa, jossa suodoshappoa syötetään tuotehapon sekaan, kun varastotäyttö on säiliöihin 3 – 6. Kun täyttö on tarkoitus kääntää säiliöihin 1 ja 2, täytyy suodoshappo kääntää ensin kiteyttimeen ja syöttää tuotehapposäiliön läpi pitkästi ensin syntynyttä rikkihapotonta tuotehappoa varmistaen, että putkistot ja säiliö eivät sisällä rikkihappopitoista tuotehappoa. Kun juoksutus on arvioitu olevan riittävä, esimerkiksi 15 minuuttia, käännetään täyttö säiliöistä 3 – 6 säiliöihin 1 – 2. Tästä muodostuu kuvien 41 ja 42 mukaiset virtauskaaviot.



Kuva 41. Ajotapa, kun syötetään tuotehappoa käsittelylinjoja 1, 3 ja 4 varten.



Kuva 42. Ajotapa, kun syötetään tuotehappoa käsittelylinjaa 2 varten.

10.3 Tulokset

Tarkoituksena suodoshappokoeajolle, viikot 31 – 51, oli seurata, kuinka hyvin kappaleen 10 ajotavan muutos vaikutti kiteyttimen täyttymisasteeseen ja kuinka lisääntynyt viipymäaika vaikutti niin liuenneihin metalleihin, kuin kiteytysprosessissa vallitsevaan suolan määrään.

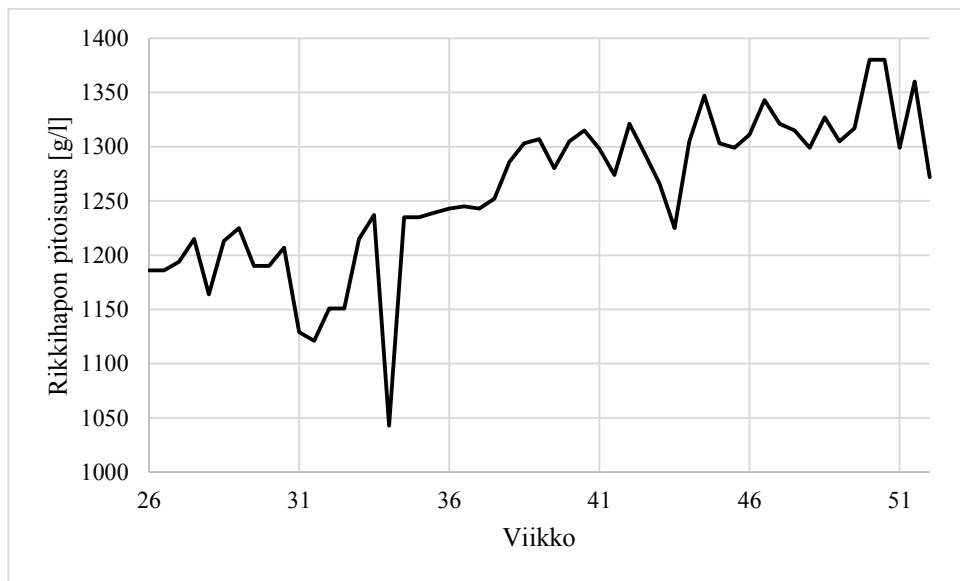
Samalla arvioitiin kiteyttimen sekoitusnopeuden vaikutusta kiteiden määrään, mitä pienennettiin suodoshappokokeilun yhteydessä 10 %. Näiden muutosten yhteisvaikutus oli ajateltu olevan prosessia parantava. Teoriaosuuden kappale 3 heijastaa, sitä kuinka tärkeä viipymäaika ja kierrosnopeus ovat kiteytysprosessissa.

Regenerointilaitoksella liuenneiden metallien, suolan sekä myös rikkihapon pitoisuuksille on asetettu raja-arvot kiteytysprosessin optimaaliselle toiminnalle. Suolalle on asetettu optimiarvoksi noin 500 g/l, kun samanaikaisesti rikkihappopitoisuuden tulisi olla 1250 – 1300 g/l. Liuenneille metalleille, Me_{liu} , optimiarvot ovat noin, $< 1,0$ g/l Fe_{liu} , < 10 g/l Cr_{liu} ja < 6 g/l Ni_{liu} . Vuosien varrella, etenkin viimeisten kahden, on ollut suuria haasteita ylläpitää regenerointilaitos 2:n toiminta sellaisena, että nämä raja-arvot saavutettaisiin.

Muutosten vaikutusta arvioitiin vertaamalla koeajon aikaisten ja sitä ennen saatuja laboratoriotuloksia. Näytteitä, jotka analysoitiin laboratoriossa, otettiin kahdesti viikossa, joten 6 kk koeajojakson aikana mittaustuloksia saatiin kaikkinsa 48 kappaletta. Huomio kannattaa kiinnittää sakan määrän kasvuun heti kierrätysnopeuden

muutoksen jälkeen viikolla 31, sekä samalla viipymääjän yhteisvaikutusta seokseen liuenneisiin metalleihin.

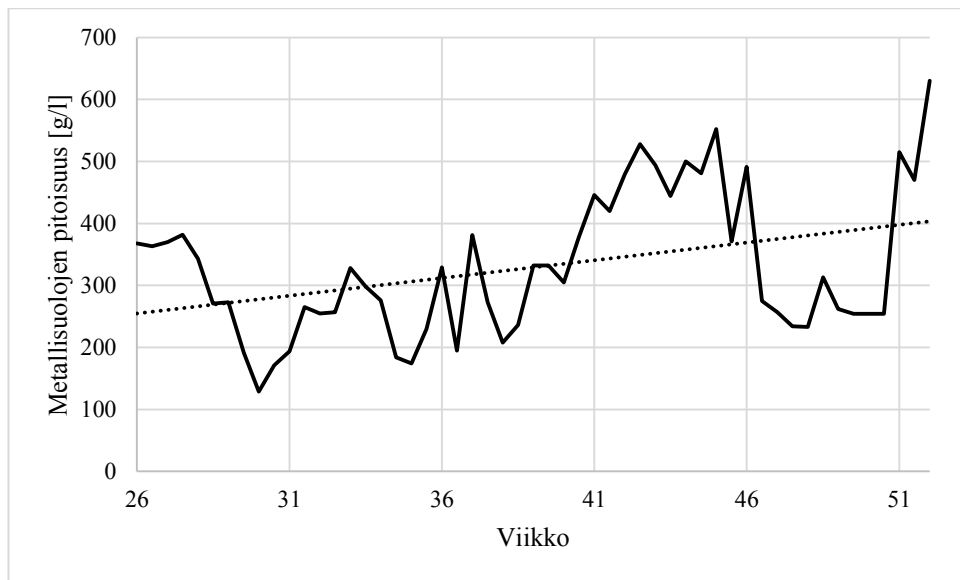
Aloitetaan tarkastelu rikkihaposta, jonka korkean pitoisuuden on havaittu pienentävän liuenneiden metallien pitoisuutta regenerointilaitoksen kiteytysprosesissa (Sinisalo 2018, Ansaharju 2018). Rikkihapon pitoisuuden muutos syksyn 2019 koeajon aikana näkyy kuvasta 43 regenerointilaitoksen kiteytysprosessin palautushapossa, mistä kuvien 43 – 45 tulokset ovat.



Kuva 43. Rikkihapon pitoisuus palautushapossaäiliössä koejakson aikana.

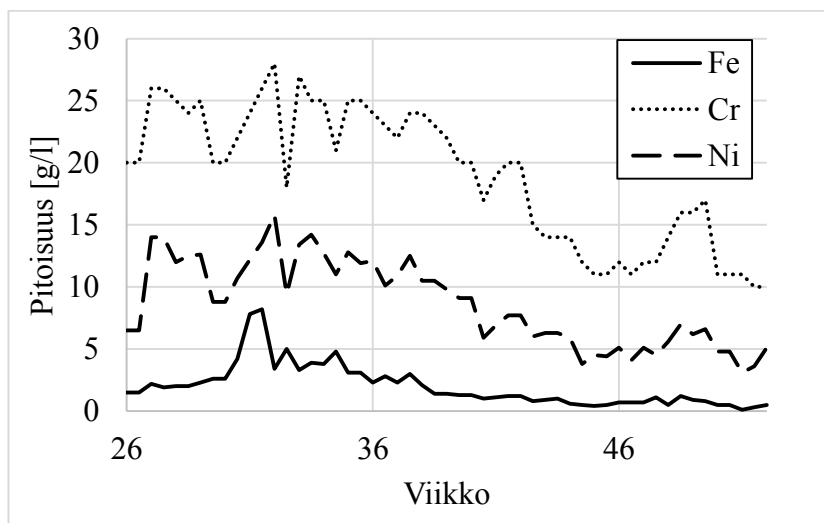
Kuten kuvasta 43 voidaan nähdä, syksyn koeajojen aikana rikkihappopitoisuus palautushapossaäiliössä on kasvanut jyrkästi. Voidaan siten todeta, että suodoshapon ajotapamuutos mahdollistaa ainakin rikkihappopitoisuuden kasvun seurauksena liuenneiden metallien pitoisuuden laskemisen.

Tarkastellaan seuraavaksi suolan pitoisuuden muutoksia samanaikaisesti. Tällä suolalla tarkoitetaan kiteyttimessä syntyneitä metallisulfaattisaostumia, joiden määrä kiteyttimessä vaihtelee 100 – 700 g/l. Kiteyttimen sekoitusnopeutta alettiin askel kerrallaan laskea viikon 30 läheisyydessä. Kiteyttimen suolojen pitoisuuden muutosta koeajon aikana voidaan tarkastella kuvasta 44. Kuvaan 44 on lisätty lineaarinen trendi kuvamaan kasvua.



Kuva 44. Kiteyttimen metallisuolojen pitoisuus koeajon aikana.

Suolan kasvun tulos sekoitusnopeuden vuoksi, näkyy kuvasta 44, nopea nousu noin 120:stä 310:een g/l, viikon 31 kohdalla. Sillä suodoshappokokeilu ja sekoitusnopeuden muutos aloitettiin samaan aikaan, on haastava arvioida kumpi korreloi kasvaneeseen suolanmäärään enemmän. Kuvan 44 kuvaajan trendistä nähdään lineaariregression avulla, että 6 kuukauden aikana kiteyttimen metallisuolan pitoisuus on kasvanut. Optimiraja, 500 grammaa litrassa, on saavutettu muutamaan otteeseen. Muutosten merkitystä tärkeimpien liuenneiden metallien pitoisuuksiin voidaan tarkastella kuvasta 45.



Kuva 45. Liuenneiden metallien (Fe, Cr ja Ni) pitoisuudet koeajon aikana.

Kun tarkastellaan kuvasta 45 liuenneita metalleja ja niiden käyttäytymistä koeajon aikana, huomataan, että kaikkien liuenneiden metallien pitoisuudet liuoksessa ovat huomattavasti laskeneet. Pitoisuuksien lasku ei kuitenkaan ole ollut koko ajan laskeva, mutta pidemmän ajan trendi on merkittävästi laskeva. Erityisesti nikkelin pitoisuus on pieni koeajon loppupuolella.

10.4 Yhteenveto suodoshapon ajotapamuutokskeiden vaikutuksista

Kappaleen ja etenkin kuvan 43 pohjalta, voidaan huomioida tilan vapautumista kiteytysprosessissa. Tämä tilan vapautuminen on mahdollista havaita siitä, että rikkihapon syötön määrä on kasvanut, mikä näkyy rikkihapon pitoisuuden kasvuna palautushapposäiliössä. Samanaikaisesti suolan määrän kasvusta nähdään viitteitä kuvasta 44. Kierrosnopeuden muutos, sekä vapautunut kiteyttimen tila, on aiheuttanut kiteiden pitoisuuden kasvun. Viimeisenä huomiona on liuenneiden metallien määrän selvä vähentyminen, mikä oli nähtävissä kuvasta 45. Näin ollen voidaan olettaa suodoshapon operaatioteknisillä muutoksilla olevan suotuisat vaikutukset koko kiteytysprosessiin.

Tarkastellaan suodoshapon operointimuutoksen aiheuttamia muutoksia teoreettiselta pohjalta. Mullin (2003) kuvailee suolan syntymisen ja liuenneiden partikkelien, tässä tapauksessa syntyneen metallisuolan ja liunneen metalli-ionin, välillä yleisesti tilanteen missä pienemmät partikkelit tyypillisesti liukenevat, jolloin liuosta hallitsee suuret kiteet mitkä jatkavat kasvamistaan. Syy tälle tapahtumalle on se, että kiinteä faasi systeemissä pyrkii mukautumaan niin, että se saavuttaa pienimmän mahdollisen vapaan pinnan energian. Tätä tapahtumaa kutsutaan Oswaldin kypsymiseksi. Gibbs-Thomson-Ostwald-Freundlich käsittävät ajavan voiman tapahtumalle olevan pienen ja suuren kiteen liukoisuudessa. Tämä voisi näkyä metallisulfaatin määrän kasvuna liuoksessa, jolloin jäljellä olevat liuenneet metalli-ionit olisivat pienemmistä partikkeleista liuenneita. Tämän pohjalta voisi myös ajatella, että liuoksessa säilyy aina pieni määrä liuenneita metalleja.

Mullin (2003) esittää myös Weimarnin saostuslain ensimmäistä osaa kuvaamaan reaktantin, tässä tapauksessa rikkihapon, kasvulle seuraavaa. Kun reaktantin

konsentraatio kasvaa, myös syntyneen partikkelin koon mediaani kasvaa maksimisuuruuteensa ja sitten laskee, tätä voisi tukea kuvan 43 viikolla 45 tapahtuva piikki ja piikin jälkeinen nopea lasku. Piikin kohdalla, myös rikkihapon pitoisuus oli lähellä maksimiaan. Kun aikajännettä kasvatetaan, maksimi vaihtuu alempaan ylikylläisyyden tilaan ja alkua korkeampaan kidekoko mediaaniin. Kiteiden maksimaalinen aggregaatio tapahtuu tietyssä ylikylläisyyden tilassa, mikä tässä tapauksessa saavutetaan rikkihapon avulla. Mullin jatkaa, että kun korkea ylikylläisyyden tila saavutetaan kemiallisen reaktion avulla, on äärimmäisen tärkeää sekoittaa kiteytintä, jotta mahdollistetaan mahdollisimman tasainen systeemi. Näin vähennetään myös liiallisen ylikylläisyyden syntymistä satunnaisiin paikkoihin kiteytintä.

Laitoksen raporttien pohjalta, missä kiteyttimen korkea pinnankorkeus on estänyt rikkihapon syöttöä, on myös onnistuttu parantaa suodoshappokokeilun aikana. Tämä näkyy siinä, että rikkihapon pitoisuus on noussut, kun rikkihappoa on onnistuttu syöttämään enemmän ja tasaisemmin vapautuneen kapasiteetin vuoksi.

11 YHTEENVETO

Kylmävalssauksen peittaushappojen talteenotto ja kierrätys on tärkeä osa ruostumattoman teräksen valmistusprosessia. Sen osana toimivan kiteytysprosessin optimointi siten, että hapot saadaan mahdollisimman hyvin talteen ja samalla liuenneet metallit hyötykäyttäviksi ovat keskeisiä kriteerejä laitoksen toiminnan kehittämässä.

Työn teoriaosa esitteli erilaisia kylmävalssauksen peittaushappojen talteenotto- ja kierrätystekniikoita kehitettyjen patenttien pohjalta. Työssä syvennyttiin näiden tekniikoiden kiteytysvaiheeseen, jonka lainalaisuuksia ja monimuotoisuutta pyrittiin tarkastelemaan yksityiskohtaisemmin. Tämän jälkeen tehtiin lyhyt katsaus myös lämmön- ja aineensiirron sovelluksiin kiteytysprosessin toiminnan kannalta soveltuvien osien. Teoriaosassa pyrittiin avaamaan ja käsittelemään soveltavan osan tapahtumia ja päätelmiä.

Outokumpu Stainless Oy:n regenerointilaitoksella suoritettussa työssä oli tarkoitus tarkastella, kuinka johtokykyyn perustuva rikkihapon mittaaminen on mahdollista. Tarkoituksena oli huomioida laitteen kestävyyttä haastavissa prosessiolosuhteissa, kuinka laitteen sijoituspaikan valinta vaikuttaa mittaustulokseen sekä kuinka luotettavaa ja johdonmukaista johtokykyyn ja lämpötilaan perustuva pitoisuuden määrittäminen on. Nämä ominaisuudet määrittävät sen voisiko laite olla osa kiteytysprosessia.

Lisäksi työssä pyrittiin tutkimaan prosessin loppupäässä syntyvän suodoshapon vaikutusta prosessiin, mikäli uusi prosessin ajotapa otettaisiin käyttöön käytännössä. Tämä nähtiin eräänä mittaustuloksen toimintaa edellyttävistä parametreista. Osana työtä tutkittiin myös rikkihapon syötön lämpötilan merkitystä kiteyttimen toiminnalle, sekä kuinka onnistuneesti lämpötilaa voitaisiin nostaa saattolämmitystä käyttäen.

Määrittäminen oli tarkoitus suorittaa yhdellä pääkoeajolla, suodoshapon operatiivisella muutoksella, missä alkuperäistä tapaa ohjata happoja laitoksella muutettiin, sekä lämmönsiirrollisilla laskuilla. Koeajot suoritettiin regenerointilaitos 2:lla lokakuun ja maaliskuun välisenä aikana.

Liuoksen johtokykyyn perustuva mittaustuloksen laite toimi tehtyjen koeajojen perusteella hyvin sille asetetussa ympäristössä, kunhan luotettava lämpötilan mittaaminen ja johtokykyyn

riippuvuus rikkihapon pitoisuudesta oli muodostettu. Lisäksi vahvistettiin, etteivät syövyttävät ja happamat olosuhteet vaikuta sensorin toimintaan. Ainoana haasteena mekaanisesti oli palautushapon metallisakan merkittävä pitoisuus. Metallisakan havaittiin likaavan ja tukkivan käytettyä umpinaisen pään omaavaa sensoria. Tämän ongelman ratkaisuna voidaan käyttää erilaista, avonaisen pään omaavaa sensoria. Tutkimusten perusteella voidaan sanoa, että johtokykymittaus voisi olla varteenotettava pitoisuuden määrittäjä. Tätä väittämää joudutaan kuitenkin vahvistamaan uusilla lisätutkimuksilla. Nämä tutkimukset olisi hyvä suorittaa vielä ennen käyttöönottoa osaksi kiteytysprosessia.

Suodoshapon operatiivinen muutos, jossa prosessin suodatusvaiheessa syntyvän hapon kierrätys ja pumppausmahdollisuuksia tarkasteltiin uudelleen, osoittautui odotettua paremmaksi muutokseksi. Muutos perustui operointitekniliseen muutokseen, missä suodoshappoa pumpattiin vuoron perään takaisin kiteyttimeen ja muun ajan kolmen hapon tuotehappo säiliöihin. Ennen tätä työtä, suodos pumpattiin vain takaisin kiteyttimeen. Pää tarkoituksena oli kasvattaa prosessista poistuvan virtausten määrää, jotta tilaa vapautuisi ja mahdollistaisi jatkuvan rikkihapon syötön, jotta jatkuvatoimisesta rikkihappomittauksesta voitaisiin saada maksimihyöty eli rikkihapon syötön määrää ohjaava parametri. Kapasiteettia vapautui oletettua enemmän, jolloin rikkihapon hallinta parantui. Huomattiin myös, että yhdessä sekoitusnopeuden kanssa metallisulfaattisakan määrää onnistuttiin kasvattamaan, sekä kasvanut rikkihappopitoisuus laski liuenneiden metallien määrää. Näin luotiin myös pohja sille, että mittauslaitteella voidaan ainakin alustavan tarkastelun pohjalta ohjata kiteyttimeen syötettävän rikkihapon määrää. Mittauslaitteelta saatu pitoisuus ohjaisi suoraan syötettävän rikkihapon määrää.

Työssä aloitettiin luomaan tarkennettua reseptiä palautushapon pitoisuuden määrittämiseen, jota varten tarkempia jatkotutkimuksia tullaan suorittamaan. Saatujen tutkimustulosten pohjalta voidaan sanoa, että tarkentavien lisätutkimusten jälkeen johtokykyyn perustuvan pitoisuusmittauksen implementointia tulisi vahvasti harkita regenerointilaitoksella. Lisäksi voitiin todeta, että rikkihappopitoisuuden mittauslaitteen käyttöönotto, rikkihapon lämmitys saattolämmön avulla ja operointiteknilinen muutos suodoshapon suhteen ovat potentiaalisia tapoja parantaa peittaushappojen talteenoton ja kierrätyksen toimintaa, joten niiden käyttöä tulisi harkita myös pysyväisratkaisuin.

LÄHDELUETTELO

Anton Paar GmbH., 2020. Viscosity Of Sulfuric Acid – Viscosity Table And Viscosity Chart: Anton Paar Wiki. [online] Anton Paar. Saatavissa at: <<https://wiki.anton-paar.com/en/sulfuric-acid/>> [Katsottu: 21 Maaliskuuta 2020].

Blomquist, S.I., Saarela, M.T., Pouru, H.J., Nyman, B.G., Lindroos, K. Koivunen T.T. Fugleberg S.P., Outkompu Oy 1983, *Method for regenerating pickling acids*, US4526650A.

Darling, H., 1964. Conductivity of Sulfuric Acid Solutions. Journal of Chemical & Engineering Data, 9(3), s.421-426.

Ekman., K., Ekman, P., Lappalainen, E., Blomquist, J., Crisolteq Ltd 2017, *Process for recovering components from pickling acid residue*, US20190119780A1.

Forsell B. Niklasson R., NORDSTJERNAN REDERI AB REDERIAB NORDSTJERNAN SW 1974, *Process for neutralization and regeneration of aqueous solutions of acids and dissolved metals*, US3800024A.

Harris A.W., 1933, *Utilization of waste pickling acids*, US1994702A.

Huang, F., Liao, Y., Zhou, J., Wang, Y., Li, H., 2015. Selective recovery of valuable metals from nickel converter slag at elevated temperature with sulfuric acid solution. Separation and Purification Technology, 156, s.572-581.

Karhu, T., 2010. *Kemikaalisekoittimien energian kulutuksen kartoitus sellutehtaan havuvalkaisulinjalla*. Lappeenranta: Saimaan ammattikorkeakoulu

Kim, T., Kim, T., Zoh, K., 2020. Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation using Fe and Al electrodes. Journal of Water Process Engineering, 33, s.101109.

Kokki, V., 2015. *Magnesiumsulfaatin käyttöönotto kuitulinjalla*. Lappeenranta: Saimaan ammattikorkeakoulu.

Kundu, P., Cohen, I., 2008. Fluid Mechanics, Fourth Edition. Burlington, Mass.: Academic Press.

Kurki, S., 2010. 'Peittaushappojen talteenotto' Jari Aromaa (toim.) *Hydrometallurgia*. Suomi: Pohto, kappale 13.

Lindström, J., 2017. Control of metals in pickling acid circulation. Diplomityö, Aalto Yliopisto, Kemianteeniikan osasto.

Letcher, T., 2007. Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues. Chemistry International -- Newsmagazine for IUPAC, 29(4).

Malone, N.S., Davenport, F.T., 1996. *Electric Trace Heating – The Evolution of An Industry*. (toim.) The institution of Electrical Engineering. London: IEE, Savory Place.

McCabe., W., 1956. Unit Operations of Chemical Engineering. 1. painos. McGraw-Hill.

Metallinjalostajat Ry., 2014. *Teräskirja*. 9. painos. Suomi: Bookwell Oy.

Mullin, J., 2003. Crystallization and Precipitation. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

Newell, R.D., Wilson, Raychen K., 1996. *Why is industry dramatically increasing its use of electric trace heating?* (toim.) The institution of Electrical Engineering. London: IEE, Savory Place.

Nuclear Power. 2020. Resistance Coefficient Method – K Method. [online] Saatavilla: <<https://www.nuclear-power.net/nuclear-engineering/fluid-dynamics/minor-head-loss-local-losses/resistance-coefficient-method-k-method-excess-head/>> [Katsottu: 21 Maaliskuuta 2020].

Nyman, B., Hultholm, S., Salmi, J., Sivonen, J., Outotec Oyj 2001a, *Method for the removal of metals from an aqueous solution using lime precipitation*, US7247282B2

Nyman, B., Hultholm, S., Salmi, J., Sivonen, J., Outotec Oyj 2001b, *Menetelmä metallien poistamiseksi vesiliuoksista kalkkisaostuksella*, FI115533B.

Palosaari, S., 1978. *Kiteytys*. Otaniemi: Teknillinen korkeakoulu.

Palosaari, S., Zualiang, S., Toyokura, K., 1996. *Crystallization design chart and computer algorithm*. Helsinki: Finnish Academy of Technology.

Polizelli, M.A., Menegalli, F.C., Telis, V.R.N, Telis-Romero, J., 2003. Friction losses in valves and fittings for power-law fluids. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 20(4): s. 455-463.

Puurunen, J.E., Rauma-Repola Oy Rosenlew W Oy AB 1979. *Method for the regeneration of pickling acids*, US4255407A.

Schweitzer, G., Pesterfield, L., 2010. *The Aqueous Chemistry of The Elements*. Oxford: Oxford University Press.

Serth, R. and Lestina, T., 2014. Second edition. "*Process Heat Transfer: Principles, Applications And Rules Of Thumb*". Academic Press.

Sinisalo, P., 2018. Towards improved performance of pickling acid regeneration process with modelling. Espoo: Aalto Yliopisto, Kemiantekniikan laitos.

The Institute of Electrical Engineering. 1996. *Trace heating cable application*. London: IEE, Savory Place.

Welty, J.R., Rorrer, G.L, Foster, D.G., 2015. Sixth edition. "*Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*". New York: Wiley.

White, F.M., 1986. *Fluid Mechanics*. New York: McGraw-Hill.

LIITE 1. Moody'n diagrammi

