

**Tekniikan kandidaatintyö**

**Suolaseosten käyttö pohjan korroosiosuojaukseen  
soodakattiloissa**

Lappeenranta 2019

Vili Toivakka

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
LUT School of Engineering Science  
Kemiantekniikka  
Vili Toivakka

## **Suolaseosten käyttö pohjan korroosiosuojaukseen soodakattiloissa**

**Kandidaatintyö**

**2019**

Työn ohjaajat: TkT Eeva Jernström ja TkT Maaret Paakkunainen

# TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Kandidaatintyö 2019

Vili Toivakka

## **Suolaseosten käyttö pohjan korroosiosuojaukseen soodakattiloissa**

36 sivua, 9 kuvaa, 6 taulukkoa, 3 liitettä.

Tarkastajat ja ohjaajat: TkT Eeva Jernström ja TkT Maaret Paakkunainen

Hakusanat: Korroosio, natrium, kalium, sulfaatti, karbonaatti, soodakattila, liukoisuus, sulamislämpötila, viskositeetti, sähkönjohtokyky.

Tämän työn tarkoituksena oli tutkia uutta suolaseosta, jota voitaisiin hyödyntää soodakattiloiden pohjien korroosiosuojaukseen. Uusi suolaseos koostui 45 m% natriumsulfaatista ja 55 m% natriumkarbonaatista. Lisäksi tutkittiin kuinka 5 m% kaliumsuolojen lisäys seokseen vaikutti seoksen ominaisuuksiin. Tärkeimmät seoksesta kokeellisesti tutkitut ominaisuudet olivat seoksen vesiliukoisuus ja sulamislämpötila. Lisäksi määritettiin kokeellisesti seoksesta valmistetun suola-vesiseoksen viskositeetti ja sähkönjohtokyky eri pitoisuuksissa.

Seoksen ominaisuuksia verrattiin puhtaaseen natriumsulfaattiin, jota nykyisin käytetään soodakattiloiden pohjansuojausmateriaalina. Uuden suolaseoksen liukoisuus oli varsinkin matalissa lämpötiloissa huomattavasti parempi kuin puhtaalla natriumsulfaatilla. 20-25 celsiusasteen lämpötilassa saavutettiin yli kaksinkertainen liukoisuus verrattuna puhtaaseen natriumsulfaattiin. Uuden seoksen sulamislämpötilaksi saavutettiin 832 °C, joka on puhtaalle natriumsulfaatille mitattuun 898 °C sulamislämpötilaan verrattuna huomattavasti parempi.

Kaliumsuoloja sisältävillä seoksilla saavutettiin vielä paremmat koetulokset. Kaliumsuolojen käyttöä korroosiosuojaukseen tulisi kuitenkin tutkia ennen teollista hyödyntämistä.

## Sisällysluettelo

SYMBOLILUETTELO .....	5
1 JOHDANTO .....	6
2 TYÖN TARKOITUS .....	7
3 KIRJALLINEN OSA .....	7
3.1 Katsaus soodakattiloiden rakenteeseen ja kemikaalikiertoon .....	7
3.2 Liukoisuus .....	9
3.3 Sulamislämpötila.....	11
3.4 Viskositeetti .....	13
3.5 Sähkönjohtavuus .....	14
4 KOKEELLINEN OSA.....	14
4.1 Koelaitteisto ja mittausten suoritus .....	15
4.1.1 Liukoisuus .....	15
4.1.2 Sulamislämpötila.....	17
4.1.3 Viskositeetti .....	18
4.1.4 Sähkönjohtavuus .....	20
4.2 Mittaustulosten tarkastelu .....	21
4.2.1 Liukoisuus .....	21
4.2.2 Sulamislämpötila.....	28
4.2.3 Viskositeetti .....	30
4.2.4 Sähkönjohtokyky.....	32
5 JOHTOPÄÄTÖKSET .....	33
LÄHTEET.....	35
LIITTEET .....	36

**SYMBOLILUETTELO**

m%	massaprosentti, [%]
T	lämpötila, [°C]
<i>m</i>	massa, [g]
s	liukoisuus, [g/100 g H <sub>2</sub> O]
$\rho$	Tiheys, [ $\frac{g}{cm^3}$ ]
V	tilavuus, [ $cm^3$ ]
<i>c</i>	pitoisuus, [ $\frac{g}{l}$ ]
<i>M</i>	Moolimassa, [ $\frac{g}{mol}$ ]
$\mu$	Dynaaminen viskositeetti, [cP]

**Lyhenteet**

PS	Perusseos
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natriumsulfaatti
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natriumkarbonaatti
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kaliumsulfaatti
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumkarbonaatti
H <sub>2</sub> O	vesi

## 1 JOHDANTO

Korroosiosuojauksella on merkittävä rooli prosessiteollisuudessa, niin taloudellisissa kuin turvallisuuskäytännöissä. Vuosittaiset korroosion aiheuttamat kustannukset ovat maailmanlaajuisesti 2500 miljardin USD luokkaa. Taloudellisten kustannusten lisäksi korroosiosta seuraa tarpeettomia henkilö- ja ympäristövahinkoja. Parantamalla tehdasprosessien korroosiosuojausta voidaan vähentää riskejä ja vahinkoja sekä helpottaa vuosittaisia huoltotoimenpiteitä (NACE, 2016).

Suurin riski on kohteissa, joista korroosiota ei voida havaita ulkoapäin, kuten höyrykattiloiden sisäpinoilla. Onnistuneella korroosiosuojauksella voidaan estää salaa etenevien korroosiodien syntyminen ja vähentää vaadittuja huoltotoimenpiteitä, sekä materiaalivahinkoja. Suojaustoimenpiteistä seuraavat kustannukset ovat huomattavasti pienempiä, kuin korroosion aiheuttamat laitevahingot ja huoltotoimenpiteistä johtuvien työseisauksien aiheuttamat taloudelliset menetykset.

Korroosion estämiseksi kattiloiden sisäpintojen materiaalina pyritäänkin käyttämään korroosioresistenssiä 304L laatuista ruostumatonta terästä. Siitä huolimatta varsinkin soodakattiloiden pohjaputkissa, jotka ovat suorassa kontaktissa soodasulan kanssa, on havaittu uloimman teräskerroksen halkeilua. Halkeilu johtaa alempien vähemmän korroosiokestävien kerrosten paljastumiseen ja suurempiin korroosioriskeihin (Keiser J., Singbeil D., ym. 2006).

Halkeilun estämiseksi pohja usein suojataan peittämällä natriumsulfaattilla tai kalkilla. Natriumsulfaatti ja kalkki antavat hyvän suojan pohjalle, mutta suojakerroksen poistaminen kattilan alasajon yhteydessä on ongelmallista, sillä molempien sulamislämpötilat ovat kattilan toimintalämpötilaa korkeammat. Suolakerros täytyy siis poistaa joko vesipesulla tai mekaanisesti. Molemmat vievät paljon aikaa ja mekaaninen poisto voi vahingoittaa pohjaputkia itsessään. Lisäksi varsinkin natriumsulfaatti ajetaan usein pohjalle jauhekerroksena, jolloin pohjalle muodostunut suojakerros ei ole yhtä kiinteä kuin suola-vesiseoksesta kiteyttämällä toteutettuna. Soodakattilayhdistyksen vuoden 2001 pohjansuojauksikyselyn perusteella uusien pohjansuojaukseen käytettävien menetelmien tutkimiseen olisi suotavaa käyttää enemmän resursseja (Liite I).

## **2 TYÖN TARKOITUS**

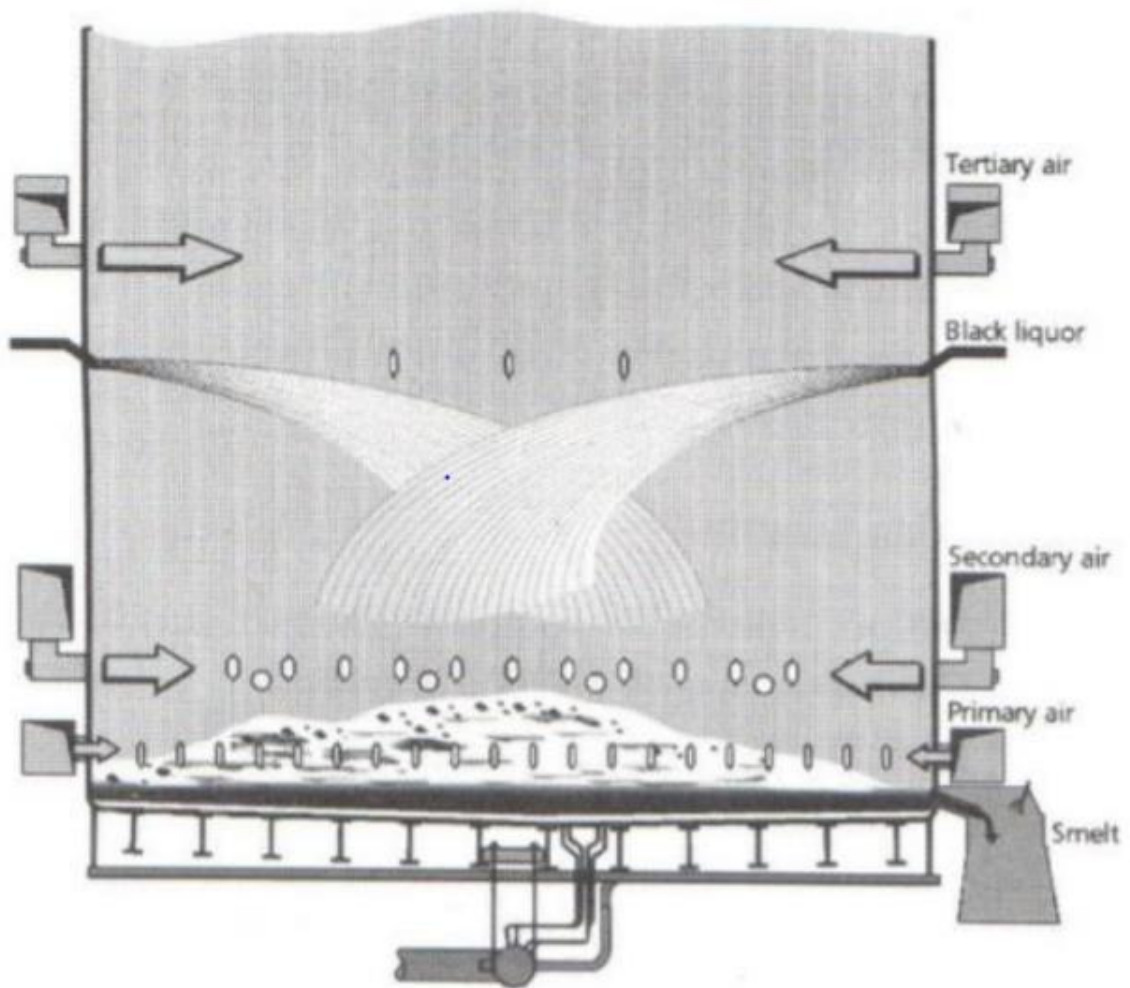
Tässä työssä tutkitaan uudenlaisen pohjansuojaukseen käytettävän suolaseoksen ominaisuuksia. Uuden seoksen pääkomponentit ovat natriumsulfaatti ja -karbonaatti. Lisäksi tutkitaan kuinka osittainen seoksen kationin vaihtaminen kaliumiin vaikuttaa seoksen ominaisuuksiin. Uudella seoksella pyritään saavuttamaan matalampi sulamislämpötila sekä korkeampi liukoisuus. Matalammalla sulamislämpötilalla suurempi osa pohjan suojakerroksesta saataisiin poistettua alasajon yhteydessä kattilan omia polttimia hyödyntämällä. Korkeampi liukoisuus puolestaan helpottaa jäljelle jäävän suolakerroksen poistamista vesipesulla.

Lisäksi tutkitaan seoksesta valmistetun suola-vesiseoksen viskositeettia ja suolaliuoksen sähkönjohtokykyä. Seoksen viskositeettia halutaan tutkia, jotta voidaan selvittää onnistuisiko seoksen ajaminen kattilan pohjalle pumpaamalla. Liuoksen sähkönjohtokyvyn määrittämisen käytännön hyöty korostuu suola-vesiseosta valmistettaessa teollisessa käytössä. Sähkönjohtokyvyn mittauksella pystytään määrittämään, kuinka suuri liuoksen suolapitoisuus on mittaushetkellä.

## **3 KIRJALLINEN OSA**

### **3.1 Katsaus soodakattiloiden rakenteeseen ja kemikaalikiertoon**

Tarkastellaan soodakattilan alaosan rakennetta, sillä tutkittavaa suolaseosta tullaan käyttämään kattilan pohjansuojaukseen. Kuvassa 1 on esitettyä soodakattilan alaosan rakenne.



Kuva 1. Soodakattilan alaosan rakenne. Merkittävimmät rakenteelliset komponentit ylhäältä alas ovat tertiääri-ilman syöttö, mustalipeäruiskut, sekundääri- ja primääri-ilman syötöt ja alimpana sulanpoistokourut (Tuononen, 2012).

Kuten kuvasta 1 nähdään, merkittävimmät soodakattilan alaosan rakenteeseen kuuluvat komponentit ovat polttoilman syöttimet, mustalipeäruiskut ja sulanpoistokourut. Tämän lisäksi soodakattilan seinämiä ja pohjaa peittävät höyryputket. Mustalipeä ruiskutetaan ylhäältä, jolloin suurin osa orgaanisesta aineksesta palaa pudotessaan kohti pohjaa. Palamaton orgaaninen aines ja sulamattomat epäorgaaniset yhdisteet muodostavat kattilan pohjalle keon, josta primääri-ilman avulla poltetaan loput orgaanisesta aineksesta. Mustalipeän sisältämät epäorgaaniset suolat sulavat pohjalle ja valuvat sulakouruja pitkin pois kattilasta.



Mustalipeän epäorgaanisista yhdisteistä suurin osa koostuu natriumkarbonaatista ja -sulfaatista. Korkeassa lämpötilassa sulfaatti reagoi orgaanisen aineksen kanssa pelkistyen natriumsulfidiksi. Mustalipeän koostumusta mitataan usein rikin ja natriumin välisenä suhteena  $\frac{S}{Na_2}$ . Pohjoismaisten tuotantolaitosten tyypillinen rikin ja natriumin suhde on 0,35-0,5. Liian korkea suhdeluku nostaa soodakattilassa tapahtuvan kemikaalien regeneroinnin korroosioriskiä. Uuden pohjansuojaukseen käytettävän suolaseoksen koostumus onkin lähempänä haluttua suhdelukua, kuin nykyisin käytetty puhdas natriumsulfaatti, joka nostaisi kemikaalikierron rikkipitoisuutta (Huppa 2007).

Seuraavissa kappaleissa tarkastellaan tutkittavan suolaseoksen komponenttien ominaisuuksia puhtaina aineina, sekä niistä valmistettujen seosten ominaisuuksia. Tutkittavina aineina ovat natriumsulfaatti, natriumkarbonaatti, kaliumsulfaatti ja kaliumkarbonaatti. Tutkittavan perusseoksen koostumus on 45 m% natriumsulfaattia ja 55 m% natriumkarbonaattia. Perusseoksen joukkoon halutaan lisätä pieni määrä (n. 5 m%) kaliumsuoloja, jotta saataisiin nostettua seoksen liukoisuutta ja laskettua sen sulamispistettä. Lisäksi tutkitaan suolaseoksesta valmistetun suola-vesiseoksen viskositeettia ja sähkönjohtokykyä.

Kaliumsuoloja ei haluta lisätä tämän enempää, koska suurissa pitoisuuksissa ne voivat itsessään aiheuttaa korroosiota ja kumota koko suojauksesta saatavan hyödyn. Erityisesti kaliumkarbonaatti voi aiheuttaa korroosioriskin teräsrakenteille (Sandvik, 2019).

### 3.2 Liukoisuus

Suolojen liukoisuuteen vaikuttaa pääosin liuottimena toimiva neste ja liuottimen lämpötila. Suurimman osan suoloista liukoisuus kasvaa lämpötilan noustessa. Tähän on kuitenkin poikkeuksia, kuten ruokasuola natriumkloridi, jonka liukoisuus veteen on lähes vakio lämpötilasta riippumatta. Vaikka liuos olisi kylläinen yhden aineen osalta, voi siihen edelleen

liuota muita komponentteja. Taulukossa I on esitetty seoskomponenttien  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ja  $\text{K}_2\text{SO}_4$  liukoisuudet veteen lämpötilavälillä 0-100 °C.

Taulukko I Seoskomponenttien liukoisuudet veteen 0-100 °C, korkein liukoisuus tummennettuna (Рабинович, 1978).

	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{SO}_4$
T, °C	g/100 g H <sub>2</sub> O	g/100 g H <sub>2</sub> O	g/100 g H <sub>2</sub> O	g/100 g H <sub>2</sub> O
0	7	4,5	107	7,18
10	12,2	9,6	109,2	9,3
20	21,8	19,2	111	11,1
25	29,4	27,9	112,3	12
30	39,7	40,8	113,7	13
40	<b>48,8</b>	<b>48,4</b>	116,9	14,8
60	46,4	45,3	125,7	18,2
80	45,1	43,3	139,2	21,4
100	44,7	42,3	<b>155,8</b>	<b>24,1</b>

Kuten taulukosta I nähdään, sekä natriumkarbonaatin, että -sulfaatin liukoisuus ei kasva suoraviivaisesti 100 °C asti, vaan suolojen korkein liukoisuus on matalammassa lämpötilassa. Molemmilla on suhteellisen korkea liukoisuus 40 celsiusasteessa, johon kummankin maksimiliukoisuus osuu. Molempien suolojen liukoisuudet käyttäytyvät lähes samalla tavalla. Tämän perusteella ei voida kuitenkaan arvioida kuinka paljon niistä valmistettua seosta liukenee missäkin lämpötilassa. Lisäksi tulee huomioida, että molempien liukoisuus laskee 40 °C jälkeen varsin loivasti, joten liukoisuus pysyy suhteellisen hyvänä myös korkeammassa lämpötiloissa.

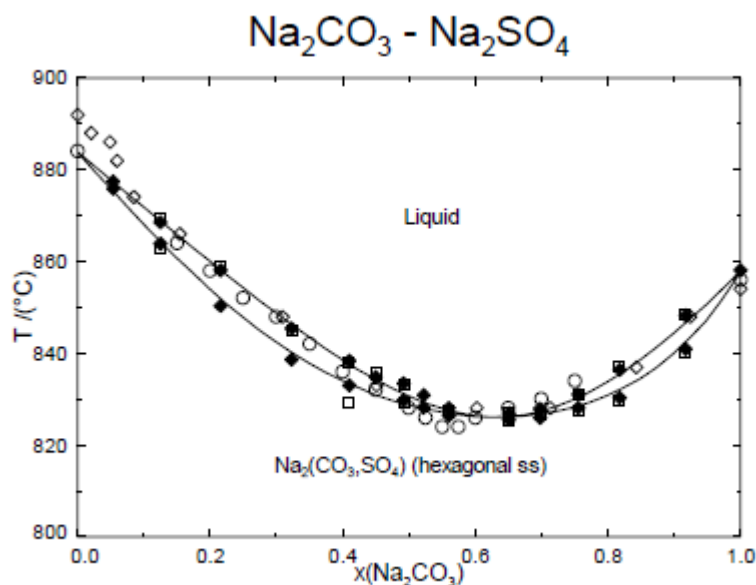
Kaliumkarbonaatilla on hyvin korkea liukoisuus veteen jo matalissa lämpötiloissa. Voitaisiin olettaa, että kaikki seokseen lisättävä kaliumkarbonaatti pääsee liukenemaan huolimatta muista suoloista, koska kaliumsuoloja tullaan lisäämään vain vähän perusseoksen joukkoon.

Kaliumsulfaatin liukoisuus on puolestaan huomattavasti pienempi kuin kaliumkarbonaatin. Kaliumsulfaatin liukoisuus kuitenkin moninkertaistuu lämpötilan noustessa 100 °C, joten varsinkin korkeissa lämpötiloissa kaiken kaliumsulfaatin voidaan olettaa liukenevan suolaseoksesta.

### 3.3 Sulamislämpötila

Soodakattiloiden pohjansuojausmateriaalina nykyisin käytetyn natriumsulfaatin sulamislämpötila on 884 °C (ISCS 2019). Uuden pohjansuojaukseen käytettävän suolaseoksen sulamislämpötila halutaan tätä alhaisemmaksi, jotta suolaseoksen sulattaminen ja poistaminen kattilasta onnistuu helpommin huoltotöiden yhteydessä.

Kuvassa 2 on esitetty faasidiagrammi natriumsulfaatin ja -karbonaatin seokselle. Faasidiagrammissa on esitetty rinnakkain laskennallinen sulamislämpötila ja sulamislämpötilakokeista saatu mittausdata.

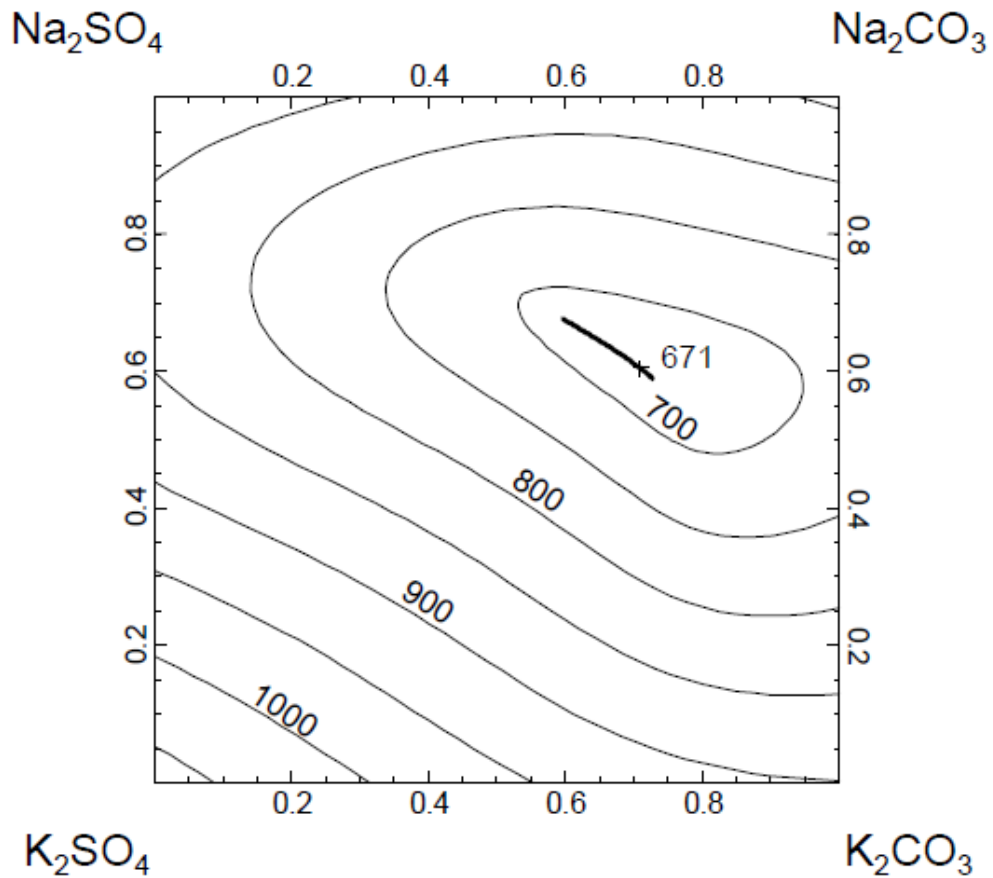


Kuva 2. Natriumsulfaatin ja -karbonaatin seoksen faasidiagrammi 1 bar paineessa. Diagrammissa on esitetty laskennallinen ja kokeellinen mittausdata rinnakkain (Lindberg, 2007).

Kuvasta 2 näemme, kuinka natriumkarbonaatin ja -sulfaatin seoksen sulamislämpötila käyttäytyy eri seoskoostumuksilla. Seoksen laskennallinen alhaisin sulamislämpötila

saavutetaan, kun natriumkarbonaatin mooliosuus seoksesta on 0,63. Tässä mooliosuudessa natriumkarbonaatin massaosuus seoksesta on noin 56 %. Esitetty alhaisin laskennallinen sulamislämpötila on 826 °C yhden baarin paineessa (Lindberg, 2007).

Kuvassa 3 on esitettyä likvidusprojektio Natriumkarbonaatin, -sulfaatin, kaliumkarbonaatin ja -sulfaatin seokselle



Kuva 3. Laskennallinen likvidusprojektio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-seokselle, isotermiset käyrät piirretty 50 °C välein (Lindberg, 2007).

Kuvasta 3 näemme, kuinka  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{CO}_3$ -seoksen sulamislämpötila käyttäytyy seoksen koostumuksen mukaan. Projektion perusteella voidaan päätellä, että  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ -seoksen sulamislämpötilaa voidaan laskea lisäämällä joukkoon kaliumsuoloja. Jo pienellä määrällä kaliumsuoloja, voidaan sulamislämpötilan odottaa laskevan kymmeniä asteita.

### 3.4 Viskositeetti

Viskositeetti kuvaa fluidin sisäistä kitkaa, joka voidaan käsittää fluidin kykynä vastustaa virtausta. Korkeaviskositeettiset aineet voidaan käsittää käytännössä paksummiksi ja hitaammin virtaaviksi. Tämän työn kannalta on oleellista, että valmistetun suola-vesiseoksen viskositeetti saataisiin pidettyä mahdollisimman matalana, jotta suola-vesiseosta pystyttäisiin käsittelemään pumppaamalla. Viskositeetti on lämpötila- ja paineriippuvainen suure ja nesteitä tarkastellessa viskositeetti pienenee lämpötilan kasvaessa.

Seokseen lisättävän suolan kylläisyyspitoisuuden ylittyessä kiintoaine-nestesuspension viskositeettia on kuitenkin vaikea ennustaa, koska tuolloin seos ei käyttäydy newtonilaisten nesteiden tapaan. Kiintoainetta sisältävän fluidin viskositeetti riippuu pitkälti kiintoainepitoisuudesta ja sekoitustehokkuudesta. Hyvällä sekoituksella partikkelit saadaan pysymään suspensiossa, jolloin seoksen viskositeetti pysyy matalana. Liian vähäisellä sekoituksella syntyy riski, että kiintoaine laskeutuu säiliön pohjalle (Powder Process, 2019).

Työssä tutkittava seos valmistetaan natriumsulfaatti-karbonaattiseoksesta ja vedestä. Seoksesta halutaan valmistaa mahdollisimman suolapitoinen niin, että sen koostumus pysyy kuitenkin pumpattavana.

### 3.5 Sähkönjohtavuus

Sähkönjohtokyvyn avulla pystytään helposti määrittämään liuoksen sisältämien elektrolyyttien konsentraatio. Vesiliuosten sähkönjohtavuus riippuu liuenneiden ionien määrästä ja liuoksen lämpötilasta. Liuoksen lämpötilan nostaminen lisää ionien liikkumisnopeutta liuoksessa, joka saa aikaan johtokyvyn kasvamisen. Liuoksen konsentraation nostaminen puolestaan lisää liuoksessa olevien ionien määrää, joka samoin kasvattaa liuoksen johtokykyä (Shrestha A., Basnet B., Bohora C., Khadka P., 2017).

Konsentraation nostaminen kasvattaa johtokykyä kuitenkin vain 10-20 massaprosenttiin asti riippuen liuenneista ioneista. Tätä korkeammassa konsentraatioissa ionien väliset vuorovaikutukset saavat johtokyvyn laskemaan (Cazes, 2004).

Liuoksen sähkönjohtokyky riippuu myös liuenneiden elektrolyyttien laadusta. Vahvat elektrolyytit hajoavat täysin ioneiksi liuetessaan veteen. Heikoista elektrolyytit puolestaan vain osa hajoaa ioneiksi liuetessaan. Tämän seurauksena vahvojen elektrolyyttien vesiliuokset johtavat paremmin sähköä. Epäorgaaniset suolat sekä vahvat hapot ja emäkset ovat luonteeltaan vahvoja elektrolyyttejä. Heikot hapot, emäkset ja muut orgaaniset yhdisteet ovat puolestaan heikkoja elektrolyyttejä (Helmenstine, 2014).

Työssä tutkitaan suolaseoksesta valmistetun vesiliuoksen johtokykyä, jolloin kyseessä ovat vahvat elektrolyytit. Tämän perusteella voidaan olettaa, että seoksen sähkönjohtokyky kasvaa varsin lineaarisesti.

## 4 KOKEELLINEN OSA

Työn kokeellisessa osassa suoritettiin mittaukset, joissa tutkittiin suolaseoksen eri ominaisuuksia. Tutkittavat ominaisuudet olivat liukoisuus veteen, suolaseoksen

sulamislämpötila, suolaseoksesta valmistetun suola-vesiseoksen viskositeetti, ja seoksesta valmistetun vesiliuoksen sähkönjohtavuus.

#### 4.1 Koelaitteisto ja mittausten suoritus

Mittauksissa tutkitaan neljää erilaista suolaseosta. Suolaseosten pohjana toimii perusseos, joka koostuu 55 m% natriumkarbonaatista ja 45 m% natriumsulfaatista. Kolme muuta seosta valmistetaan perusseoksesta lisäämällä joukkoon 5 m% kaliumsuoloja. Mittauksissa käytettävät raaka-aineet ovat teknistä laatua (min. 97%), jotta kokeilla saadaan parhaiten kuvattua todellista tilannetta. Seosten koostumukset on esitetty Taulukossa II.

Taulukko II Mittauksissa käytettyjen suolaseosten koostumukset

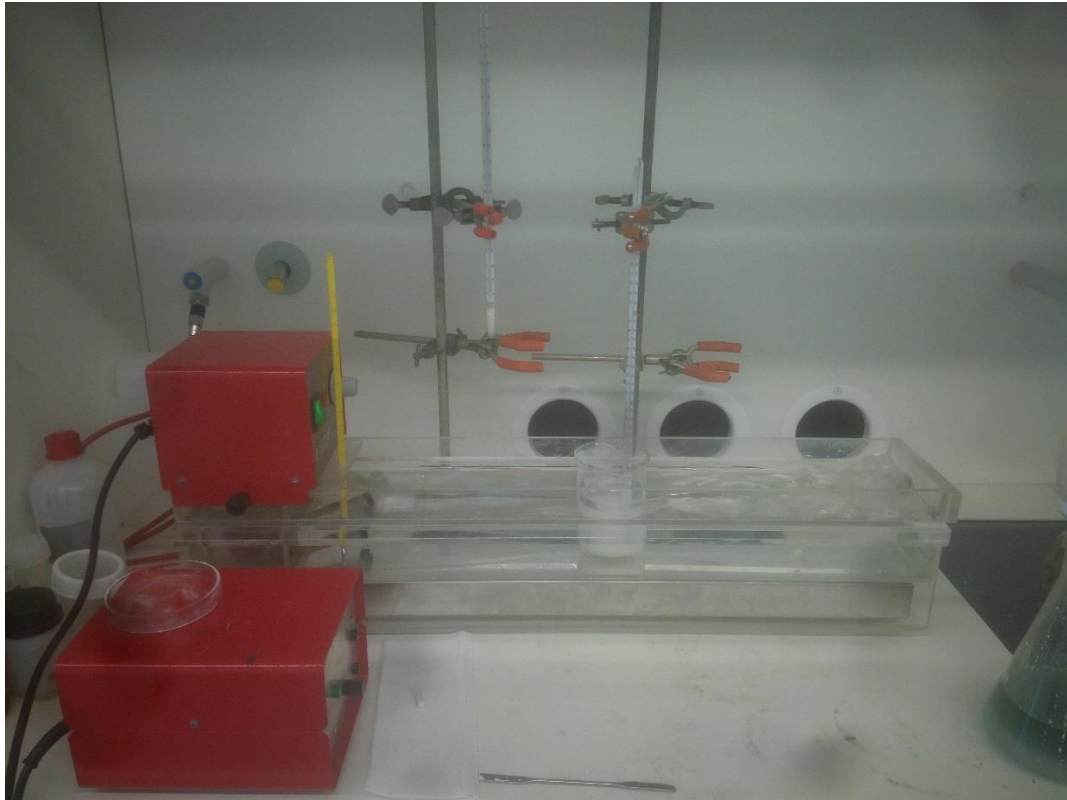
	Perusseos	Ps + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ps + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ps + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55 m%	52,25 m%	52,25 m%	52,25 m%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45 m%	42,75 m%	42,75 m%	42,75 m%
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		5 m%		2,5 m%
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			5 m%	2,5 m%

Seuraavissa kappaleissa esitellään koelaitteisto ja mittausten suoritus. Mittaustulokset ja niiden käsittely on esitetty kappaleessa 4.2.

##### 4.1.1 Liukoisuus

Mittaukset aloitettiin liukoisuuskokeista, koska niiden tuloksia pystyttiin hyödyntämään sekä viskositeetti-, että sähkönjohtavuusmittauksia suunniteltaessa. Liukoisuuskokeissa mitattiin taulukossa II esitettyjen suolaseosten liukoisuutta veteen 20, 25, 30, 40, 50 ja 60 °C lämpötiloissa. Kokeissa liuotettiin ylimäärä suolaseosta 100ml vettä ja liukenematta jäänyt

suola suodatettiin bühnersuppilossa. Liukenematon suola punnittiin märkänä ja kuivauksen jälkeen, jotta saatiin selville, kuinka paljon suodatetun suolan joukkoon oli jäänyt vettä. Kuivaus toteutettiin 100 °C lämpötilaan asetetussa lämpökaapissa yön yli. Liukoisuuskokeet suoritettiin kuvan 4 mukaisella laitteistolla.



Kuva 4. Liukoisuuskokeissa käytetty mittalaitteisto

Liukoisuuskokeiden laitteisto koostui pitkästä termostoidusta vesihauteesta, jonka alle oli asetettu pitkä magneettisekoituslevy. Vesihauteen termostaatilla pystyttiin säätämään veden lämpötilaa 60 °C asti. Magneettisekoituslevyllä pystyttiin sekoittamaan samanaikaisesti neljää astiaa, mutta kokeissa päädyttiin käyttämään näistä vain kahta kerrallaan.

Liukoisuuskokeita suoritettaessa selvisi, että kokeissa käytetyn suolaseoksen liukenemisreaktio on hieman eksoterminen. Tämä aiheutti 15-20 °C lämpötilanousun reaktioseokseen.



Eksotermisyyden vuoksi vesi, johon suola liuotettiin, viilennettiin jäähauteessa alle 10 °C ennen kokeiden aloittamista. 40 °C ja sen yli suoritetuissa liukoisuuskokeissa veden esijäähdytys ei ollut tarpeen, sillä liukenemisreaktion eksotermisyys ei aiheuttanut liian suurta lämpötilannousua.

Suodosten kuivauksen aikana havaittiin syöpymistä lasisten petrimaljojen pinnoissa, joissa näyte kuivattiin. Tämä johtui todennäköisesti suodatettuun suolaan jääneen veden emäksisyydestä. Samoja petrimaljoja käytettiin myös seuraavissa kokeissa, jotta välttyttiin ylimääräisten lasiastioiden pilaamiselta.

Liukoisuustulosten varmistamiseksi 40 °C asteessa suoritetuista kokeista otettiin 10 ml näytteet, joille tehtiin ylimääräiset analyysit pitoisuuksien selvittämiseksi. Näytteiden sulfaattipitoisuus määritettiin Thermo Scientificin Dionex ICS-1100 ionikromatografilla. Anionikokeiden eluenttina käytettiin 4,5 mM natriumkarbonaattia ja 1,4 mM natriumvetykarbonaattia sisältävää liuosta. Tämän lisäksi näytteiden kaliumpitoisuus määritettiin Thermo Scientificin ICE 3000 sarjan atomiabsorbtiometriellä. Absorbtiota mitattiin 404,4 nm aallonpituudella.

Liukoisuuskokeiden ja analyysien lisäksi kokeiden aikana määritettiin kylläisen suolaliuoksen tiheys 40 °C lämpötilassa. Tiheyden määrittäminen toteutettiin mittaamalla 10 ml kylläistä suolaliuosta mittapipetillä ja punnitsemalla näyte. Liuoksen tiheys tarvittiin, jotta pystyttiin laskemaan, kuinka paljon liuoksen tilavuus muuttui suolaseoksen liukenemisen seurauksena.

#### 4.1.2 Sulamislämpötila

Sulamislämpötilaa tutkittiin kaikkien taulukossa I esitettyjen seosten osalta. Lisäksi mitattiin puhtaan natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin sulamispisteet. Mittauksia varten valmistettiin näytteet liuottamalla 25 grammaa kutakin seosta noin 50 millilitraan vettä. Valmistetuista liuoksista haihdutettiin vesi pois lämpökaapissa, jolloin suolaseos kiteytyi ja saatiin kokeisiin sopiva kiinteä näyte. Kiteytettyjä näytteitä ei saatu kokonaisuksi irti haihdutusmaljoista, vaan ne jouduttiin osittain murskaamaan.

Kiteyttämällä valmistettujen näytteiden lisäksi perusseoksesta, joka sisälsi 55 m%:a natriumkarbonaattia ja 45 m%:a natriumsulfaattia, valmistettiin yksi näyte puhtaista jauhemaisista raaka-aineista. Lopuksi tutkittiin, kuinka kertaalleen sulatetun ja jäädytetyn perusseosnäytteen sulamispiste eroaa muista tuloksista.

Sulamislämpötilakokeet suoritettiin sulattamalla posliiniupokkaisiin asetetut näytteet Naber Industrieofenbau 2804 mallin sulatusuunissa. Koska uuneissa ei ollut sisäänrakennettua lämpötilamittaria, seurattiin lämpötilaa erillisellä k-tyypin termoelementillä. Kokeissa verrattiin kahta erillistä termoelementtiä, jotta saatiin selville, kuinka suurta virhettä voidaan odottaa koetuloksilta. Kahden erillisen termoelementin välinen lämpötilaero 800 °C lämpötilassa oli 5-10 °C.

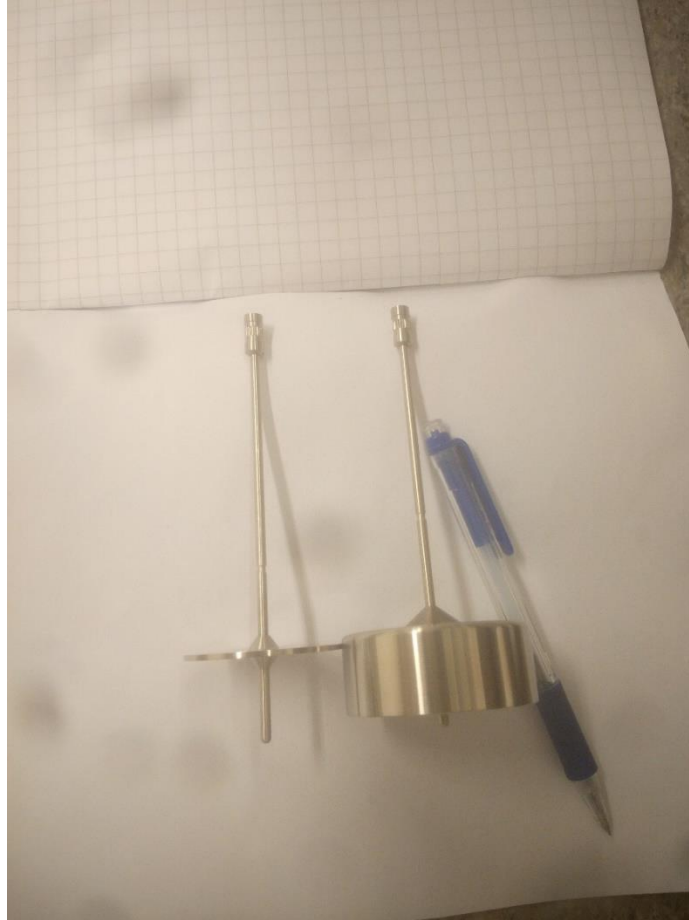
#### 4.1.3 Viskositeetti

Viskositeettimittauksilla haluttiin selvittää korkein kiintoainepitoisuus, jossa suola-vesisuspensio pysyy sekoitettavissa ja pumpattavissa. Viskositeettimittauksissa tutkittiin ainoastaan perusseoksesta valmistettuja suspensioita.

Kokeissa hyödynnettiin liukoisuuskokeissa saatuja mittaustuloksia, joista saatiin määritettyä liukoisuusrajat suolaseokselle eri lämpötiloissa. Kokeiden aluksi mitattiin puhtaan veden viskositeetti vertailuarvoksi. Suola-vesiseoksen osalta mittaukset aloitettiin kylläisestä liuksesta, sillä matalan suolapitoisuuden liuosten viskositeettien oletettiin pysyvän lähellä puhtaan veden arvoja. Kokeita jatkettiin nostamalla seoksen kiintoainepitoisuutta, kunnes viskositeetti lähti kasvamaan jyrkästi ja suspension sekoitus vaikeutui huomattavasti. Kokeet suoritettiin 20 ja 40 °C lämpötiloissa. Lämpötilaa säädeltiin tarvittaessa lämmittämällä seosta lämpölevyllä tai jäädyttämällä seosta jäähauteessa.

Kokeissa valmistettiin suola-vesiseokset 600 ml dekanterilasiin, joihin viskositeettimittarin kara laskettiin ja seosta sekoitettiin 10, 20 ja 50 rpm nopeuksilla. Jokainen sekoitusnopeus antoi tulokseksi hieman eri viskositeetin, sillä korkeampi kierrosnopeus kasvattaa laitteen sisäisistä vastuksista syntyvää virhettä. Viskositeettia mitattiin kolmella kierrosnopeudella, koska

haluttiin selvittää, ilmeneekö tuloksissa samanlainen trendi sisäisistä vastuksista huolimatta. Kokeissa käytettiin Brookfield Model DV-II + Viscometer viskositeettimittaria ja Brookfield RV Spindle Set sarjan karoja. Käytetyt karat on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Viskositeetikokeissa käytetyt karat, Brookfield RV Spindle Set – sarjan karat RV1 (oikealla) ja RV2 (Vasen).

Kokeissa käytettiin kuvassa 5 esitettyjä kahta karaa. Kara RV1 soveltui parhaiten hyvin matalaviskositeettisille liuksille. Tämän vuoksi karaa RV1 käytettiin, kun määritettiin laitteistolla puhtaan veden ja kylläisen suolaliuoksen viskositeetit, jotka eivät sisältäneet ollenkaan kiintoainetta. Korkeammissa pitoisuuksissa käytettiin karaa RV2, joka soveltui paremmin korkeammille viskositeeteille.

Viskositeettimittauksia suoritettaessa oli tärkeää huolehtia seoksen kunnollisesta sekoituksesta mittausten välissä. Pelkkä karan aiheuttama sekoitus ei riittänyt pitämään kiintoainepartikkeleita suspensiossa pitkään, vaan ne vajosivat astian pohjalle ilman ylimääräistä sekoitusta. Samoin kiintoainetta alkoi kasautua myös karan yläpinnalle, joten karan pinta tuli puhdistaa mittausten välissä.

#### 4.1.4 Sähkönjohtavuus

Suolaseksesta valmistetun liuoksen sähkönjohtokykyä tutkittiin ainoastaan perusseoksen osalta. Tutkimuksissa käytettiin samaa laitteistoa kuin liukoisuuskokeissakin, joka esitettiin kuvassa 4. Tämän lisäksi käytettiin johtokyvyn mittaamiseen Knick 702 johtokykymittaria.

Mittauksissa hyödynnettiin liukoisuuskokeissa saatuja tuloksia. Liuoksen johtokykyä tutkittiin samoissa lämpötiloissa kuin liukoisuuskokeet oli toteutettu. Johtokykyä tutkittiin 25, 50, 75 ja 100% kokonaisliukoisuutta vastaavista pitoisuuksista kussakin lämpötilassa. Kokeet aloitettiin valmistamalla 25% kokonaisliukoisuutta vastaava liuos ja termostoimalla liuos haluttuun lämpötilaan. Tämän jälkeen mitattiin johtokyky, lisättiin 25% osuutta vastaava määrä suolaseosta ja annettiin liuoksen termostoitua uudelleen. Lisäys toistettiin kolme kertaa, kunnes saavutettiin kylläinen liuos ja kaikista pitoisuuksista oli mitattu johtokyky.

## 4.2 Mittaustulosten tarkastelu

### 4.2.1 Liukoisuus

Liukoisuuskokeita suoritettaessa ylimäärä suolanäytettä liuotettiin 100 grammaan vettä. Liukenematta jäänyt suola suodatettiin ja punnittiin sekä märkänä, että kuivauksen jälkeen. Suodokseen jääneen veden määrä saatiin laskettua yhtälön 1 mukaisesti. Liitteessä III on esitettyinä esimerkkisijoitukset kaikista käytetyistä yhtälöistä.

$$m_{suodos,H_2O} = m_{astia+märkä\ suodos} - m_{astia+kuiva\ suodos} \quad (1)$$

Jossa  $m_{suodos,H_2O}$  suodokseen jääneen veden massa

$m_{astia+märkä\ suodos}$  märän suodoksen ja näyteastian massa

$m_{astia+kuiva\ suodos}$  kuivatun suodoksen ja näyteastian massa

Ja liuokseen jääneen veden massa saatiin yhtälöstä 2.

$$m_{liuos,H_2O} = 100g - m_{suodos,H_2O} \quad (2)$$

Jossa  $m_{liuos,H_2O}$  liuokseen jääneen veden massa

Suodokseen jääneen liukenemattoman suolan määrä saatiin laskettua vähentämällä näyteastian massa kuivatun näytteen ja astian yhteismassasta yhtälön 3 mukaisesti.

$$m_{suodos,suola} = m_{astia+kuiva\ suodos} - m_{astia} \quad (3)$$

Jossa  $m_{suodos,suola}$  suodokseen jääneen suolan massa

$m_{astia}$  näyteastian massa

Suolaseoksen liukoisuuden määrittämiseksi selvitettiin, kuinka paljon seosta on liennut kokeiden aikana 100 grammaan vettä. Liunneen suolan määrä saadaan alkuperäisen suolanäytteen ja liukenemattoman suolan massojen erotuksesta yhtälön 4 mukaisesti.

$$m_{liuos,suola} = m_{0,suola} - m_{suodos,suola} \quad (4)$$

Jossa  $m_{liuos,suola}$  liunneen suolan massa

$m_{0,suola}$  alkuperäisen suolanäytteen massa

Yhtälöistä 2 ja 4 saatiin selville suodatuksessa erotettuun liuokseen jääneen veden ja suolan massat. Näiden arvojen avulla voitiin laskea suolaseoksen liukoisuus yksikössä  $\frac{g}{100g\ H_2O}$  yhtälön 5 mukaisesti.

$$s = \frac{m_{liuos,suola}}{m_{liuos,H_2O}} * 100g \quad (5)$$

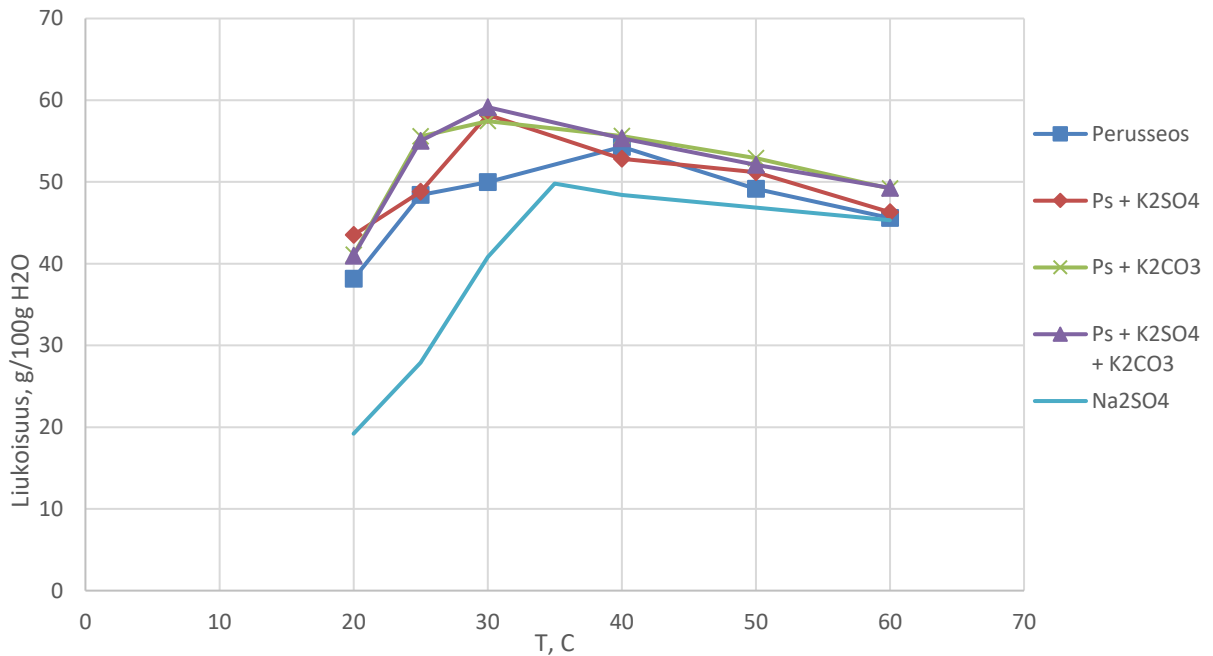
Jossa  $s$  liukoisuus

Liukoisuuskokeiden mittaustulokset on esitetty liitteessä II. Yhtälön 5 avulla lasketut liukoisuudet tutkituille suolaseoksille on esitetty taulukossa III.

Taulukko III Tutkittujen suolaseosten liukoisuudet veteen 20-60 °C lämpötilavälillä

T, °C	Perusseos (g/100g H <sub>2</sub> O)	Ps + 5 m% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/100g H <sub>2</sub> O)	Ps + 5 m% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g/100g H <sub>2</sub> O)	Ps + 2,5 m% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2,5 m% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g/100g H <sub>2</sub> O)
20	38,13	43,51	41,08	40,96
25	48,42	48,78	55,56	55,02
30	49,96	58,21	57,43	59,15
40	54,29	52,83	55,60	55,34
50	49,16	51,19	52,92	52,10
60	45,59	46,29	49,19	49,27

Taulukon III tuloksia verrattiin taulukossa I esitettyyn natriumsulfaatin liukoisuuteen, joka on nykyisin käytetty soodakattiloiden pohjien korroosiosuojausaine teollisuudessa. Liukoisuuksien vertailusta tehtiin graafinen sovitus, joka on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Tutkittujen suolaseosten ja puhtaan natriumsulfaatin liukoisuudet veteen 20-60 °C lämpötilavälillä

Kuvasta 6 nähdään, että kaikkien tutkittujen suolaseosten liukoisuudet ovat lämpötilavälillä 20-60 °C korkeammat kuin puhtaan natriumsulfaatin. Merkittävin ero suolaseosten ja natriumsulfaatin välillä havaitaan matalissa lämpötiloissa. 20 ja 25 °C lämpötiloissa kaikkien tutkittujen suolaseosten liukoisuus on vähintään kaksinkertainen puhtaaseen natriumsulfaattiin verrattuna.

Toinen merkittävä huomio on, että seokset käyttäytyvät lämpötilan kasvaessa samalla tavalla kuin natriumsulfaatti. Liukoisuus kasvaa 30-40 °C lämpötilaan asti, jonka jälkeen se lähtee laskemaan.

Liukoisuustulosten perusteella kaikki tutkituista seoksista soveltuvat käytettäväksi paremmin kuin puhdas natriumsulfaatti. Parhaat tulokset saavutetaan 5 m% kaliumsuoloja sisältävillä seoksilla.

Lisäksi liukoisuuskokeiden aikana valmistetun kylläisen suolaliuoksen tiheys määritettiin punnitsemalla tarkkaan mitattu tilavuus liuosta. Tiheys laskettiin yhtälöllä 6.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6)$$

Jossa	$\rho$	tiheys
	m	massa
	V	tilavuus

Kylläisen suolaliuoksen tiheydeksi 40 °C lämpötilassa määritettiin  $1,33 \frac{g}{ml}$ . Kylläisen liuoksen tiheys voi vaihdella eri suolaseoksilla. Tiheysmittaukseen käytetty liuos oli valmistettu tutkitusta perusseoksesta.

Tiheyden avulla pystyttiin laskemaan, kuinka paljon suolaliuoksen tilavuus muuttui suolaseoksen liukenemisen seurauksena. Kylläisen suolaliuoksen tilavuus saatiin laskettua yhtälön 7 mukaisesti.



$$V_{\text{kylläinen liuos}} = \frac{m_{\text{liuennut suola}} + m_{\text{vesi}}}{\rho_{\text{kylläinen liuos}}} \quad (7)$$

Jossa  $V_{\text{kylläinen liuos}}$  kylläisen liuoksen tilavuus

$m_{\text{liuennut suola}}$  liuenteen suola massa

$m_{\text{vesi}}$  liuottimena käytetyn veden massa

$\rho_{\text{kylläinen liuos}}$  kylläisen liuoksen tiheys

Kylläisen suolaliuoksen tilavuutta tarvittiin ionikromatografi- ja atomiabsorbtiometrianalyysien tulosten tarkasteluun. Liuoksesta analysoidujen komponenttien, sulfaatin ja kaliumin, massat pystyttiin laskemaan yhtälön 8 mukaisesti. Laskennassa käytetyt tulokset on esitetty Liitteessä II.

$$m_{\text{liuoskomponentti}} = \frac{c_{\text{liuoskomponentti}}}{V_{\text{kylläinen liuos}}} \quad (8)$$

Jossa  $m_{\text{liuoskomponentti}}$  liuenteen komponentin massa

$c_{\text{liuoskomponentti}}$  Analyysimenetelmällä saatu komponentin pitoisuus yksikössä  $\frac{g}{l}$

Kun yksittäisten liuoskomponenttien massat oli selvitetty, pystyttiin laskemaan liuenteiden suolojen massat. Yhtälössä 9 on esitetty, kuinka laskettiin liuenteen natriumsulfaatin massa peruseoksesta.

$$m_{Na_2SO_4} = \left( \frac{m_{SO_4}}{M_{SO_4}} * 2 \right) * M_{Na} + m_{SO_4} \quad (9)$$

Jossa  $m$  komponentteja vastaavat massat

$M$  komponentteja vastaavat moolimassat

Kun liuenneen natriumsulfaatin massa oli selvitetty, natriumkarbonaatin massa pystyttiin laskemaan vähentämällä natriumsulfaatin massa liuenneen suolaseoksen kokonaismassasta yhtälön 10 mukaisesti.

$$m_{Na_2CO_3} = m_{\text{liuennut suola}} - m_{Na_2SO_4} \quad (10)$$

Ionikromatografituloksia tarkastellessa kaliumia sisältävien kokeiden tuloksissa tehtiin oletus, että kaikki lisätty kaliumsuola on liuennut. Näin ollen saaduista sulfaattipitoisuuksista täytyy vähentää kaliumin mukana liuennut sulfaatti, jotta voidaan laskea natriumsulfaatin pitoisuus. Tällöin yhtälö 9 saa seuraavan muodon.

$$m_{Na_2SO_4} = \left( \frac{m_{SO_4} - \left( \frac{m_{K_2SO_4}}{M_{K_2SO_4}} * M_{SO_4} \right)}{M_{SO_4}} \right) * 2 * M_{Na} + m_{SO_4} - \left( \frac{m_{K_2SO_4}}{M_{K_2SO_4}} * M_{SO_4} \right) \quad (11)$$

Ja vastaavasti yhtälö 10 saa seuraavan muodon.

$$m_{Na_2CO_3} = m_{\text{liuennut suola}} - m_{Na_2SO_4} - m_{\text{kaliumsuola}} \quad (12)$$

Jossa  $m_{\text{kaliumsuola}}$  on kaliumsuolojen kokonaismassa

Atomiabsorbtiometrianalyysistä määritetyn kaliumpitoisuuden tuloksista pystyttiin laskemaan liuenneen kaliumsuolan massa samalla tavalla yhtälöiden 8 ja 9 mukaisesti.

Ionikromatografi- ja atomiabsorbtiometrianalyysien tulokset on esitetty taulukoissa IV ja V.

Taulukko IV Ionikromatografianalyysien perusteella määritetyt liuenneiden natriumsuolojen massat ja massaosuudet 40 °C liukoisuuskokeista

PS				
natriumsuolojen kokonaismassa	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , m%	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , m%
54,3	13,65	25,14	40,65	74,86
PS + 5 m% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
natriumsuolojen kokonaismassa	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , m%	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , m%
48,8	12,10	24,80	36,74	75,28
PS + 5 m% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
natriumsuolojen kokonaismassa	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , m%	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , m%
51,6	13,92	26,98	37,68	73,02
PS + 2,5 m% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2,5 m% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
natriumsuolojen kokonaismassa	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , m%	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , m%
51,3	13,96	27,21	37,34	72,79

Taulukosta IV näemme, että kaikissa kokeissa natriumsulfaatin osuus liuenneesta natriumsuolojen kokonaismassasta on noin 25 m% ja natriumkarbonaatin vastaavasti 75 m%. Liukoisuuskokeiden aikana suolaseokseen on alun perin laitettu natriumsulfaattia 45 m% ja natriumkarbonaattia 55 m%. Liuoksia valmistettaessa suolaseosta kuitenkin lisättiin veden sekaan ylimäärin. Tämä osoittaa, että natriumkarbonaatti on liennut natriumsulfaattia nopeammin.

Näiden analyysitulosten perusteella on syytä epäillä, että liukoisuuskokeiden tulokset eivät ole täysin optimaalisesti suoritettuja ja niissä on voinut syntyä pieniä mittausvirheitä. Mittausvirhe on todennäköisesti sitä suurempi, mitä suurempaa ylimäärää suolaseosta on käytetty.

Taulukko V atomiabsorbtiometrianalyysien perusteella määritetyt liuenneiden kaliumsuolojen massat 40 °C liukoisuuskokeista.

Suolaseos	liuennan suolan massa, g	liuennan kaliumsuolan massa, g	m%
PS + 5 m% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	52,8	3,44	6,5
PS + 5 m% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55,6	4,18	7,5
PS + 2,5 m% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2,5 m% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55,3	4,07	7,4

Taulukossa V esitettyihin suolaseoksiin on kaikkiin alun perin lisätty noin 4 grammaa kaliumsuoloja. Analyysitulosten perusteella kaikki lisätty kaliumsuola on liuennut molemmissa kaliumkarbonaattia sisältävissä seoksissa ja kaliumsulfaattia sisältävästä seoksestakin melkein kokonaan. Kaikissa seoksissa saavutettiin yli 5 m% osuus kokonaisliukoisuudesta, joka oli tavoitteena.

#### 4.2.2 Sulamislämpötila

Sulamislämpötilamittauksilla pyrittiin varmistamaan perusseokselle kirjallisuudessa määritetty sulamislämpötila 826 °C. Tutkittiin myös kuinka jauhemaisen, vesiliuoksesta kiteytetyn ja kerran sulatetun sekä jäädytetyn suolaseoksen sulamispisteet eroavat toisistaan. Lisäksi tutkittiin, kuinka paljon kaliumsuolojen lisääminen perusseoksen joukkoon laskee sulamislämpötilaa. Lopuksi haluttiin varmistaa puhtaiden natriumsulfaatin ja -karbonaatin sulamispisteet ja verrata niitä kirjallisuusarvoihin.

Sulamislämpötilamittausten tulokset on esitetty taulukossa VI.

Taulukko VI Tutkittujen suolaseosten sulamislämpötilat

Seos	Sulamispiste, °C
Perusseos, kiinteä	841
Perusseos, kerran sulatettu	832
Perusseos, jauhemainen	851
Ps + 5 m% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	820
Ps + 5 m% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	825
Ps + 2,5 m% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2,5 m% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	825
Puhdas Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	869
Puhdas Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	898

Taulukosta VI nähdään, että kaikilla tutkituilla suolaseoksilla on alhaisempi sulamislämpötila, kuin natriumsulfaattilla, jota käytetään nykyisin soodakattiloiden pohjansuojausmateriaalina. Matalimmat sulamislämpötilat saavutettiin 5 m% kaliumsuoloja sisältävillä seoksilla.

Perusseoksen osalta ei aivan saavutettu kirjallisuuden 826 °C sulamislämpötilaa, mutta on myös huomioitava, että puhtaiden natriumsulfaatin ja -karbonaatin mitatut sulamislämpötilat ovat noin 15 °C kirjallisuusarvoja korkeampia. Tämä johtuu todennäköisemmin lämpötilanmittauksessa käytetyn termoelementin mittausvirheestä. Jos kokeissa on tapahtunut mittausvirhe, osoittaisi se, että myös muilla suolaseoksilla tehtyjen mittausten tulokset ovat noin 15 °C liian korkeat.

Lisäksi perusseoksella tehtyjen mittausten perusteella voidaan päätellä, että suolaseoksen koostumuksella on vaikutus sulamislämpötilaan. Seoksen korkein sulamislämpötila havaittiin jauhemaisista raaka-aineista valmistetulla näytteellä. Matalin sulamislämpötila puolestaan saavutettiin kerran sulatetulla näytteellä.

Merkittävää on, että perusseoksen sekä kaliumsuoloja sisältävien suolaseosten sulamispisteet ovat huomattavasti natriumsulfaattia pienemmät.

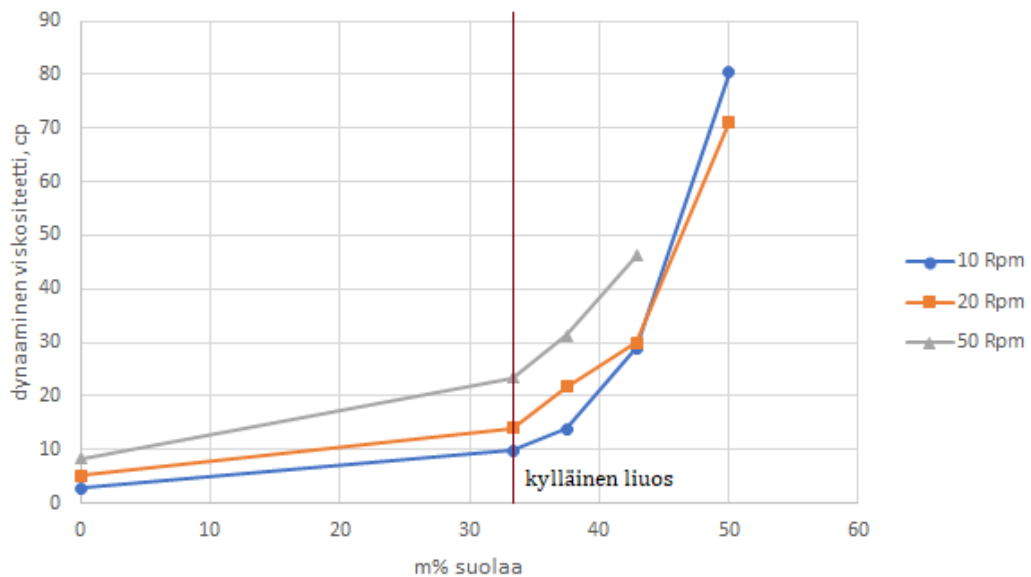
## 4.2.3 Viskositeetti

Viskositeettimittauksia varten valmistettujen suola-vesiseosten suolapitoisuus voidaan esittää massaprosenttiosuutena yhtälön 13 mukaisesti.

$$m\%_{suola} = \frac{m_{suola}}{m_{seos}} * 100\% \quad (13)$$

Jossa  $m\%_{suola}$  suolan massaprosenttiosuus seoksesta  
 $m_{suola}$  seoksessa olevan suolan massa  
 $m_{seos}$  suola-vesiseoksen kokonaismassa

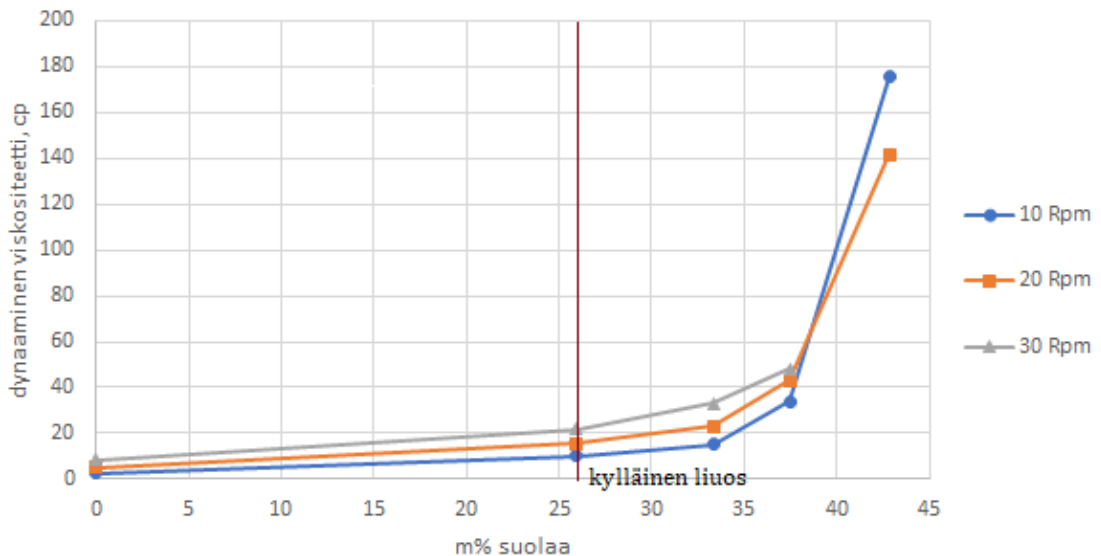
Viskositeettimittausten tulokset on esitetty liitteissä. Tuloksista tehtiin graafiset sovitukset, jotka on esitetty kuvissa 7 ja 8.



Kuva 7. 45 m% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja 55 m% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sisältävästä suolaseoksesta ja vedestä valmistetun suspension dynaaminen viskositeetti suolapitoisuuden funktiona 40 °C lämpötilassa

Kuvasta 7 nähdään kuinka suola-vesisuspension dynaaminen viskositeetti kasvaa suolapitoisuuden kasvaessa. Punaisella viivalla merkitty kohta edustaa kylläistä suolaliuosta. Samaisesta pitoisuudesta aloitettiin mittaukset. Viskositeettia mitattiin 10, 20 ja 50 rpm sekoitusnopeuksilla, jotta nähtäisiin, ilmeneekö tuloksissa samanlainen trendi kaikilla nopeuksilla. Kuten tuloksista nähdään käyrät käyttäytyvät samalla tavalla.

40 °C lämpötilassa suola-vesisuspension viskositeetti lähtee kasvamaan jyrkästi n. 43 m% suolapitoisuuden jälkeen. Tätä suolapitoisempia seoksia ei kannata valmistaa, sillä niiden viskositeetti kasvaa liian suureksi. Liian suuri viskositeetti aiheuttaa suuren riskin pumppujen ja putkien tukkeutumisille suola-vesisuspensiota käsitellessä.



Kuva 8. 45 m% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja 55 m% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sisältävästä suolaseoksesta ja vedestä valmistetun suspension dynaaminen viskositeetti suolapitoisuuden funktiona 20 °C lämpötilassa

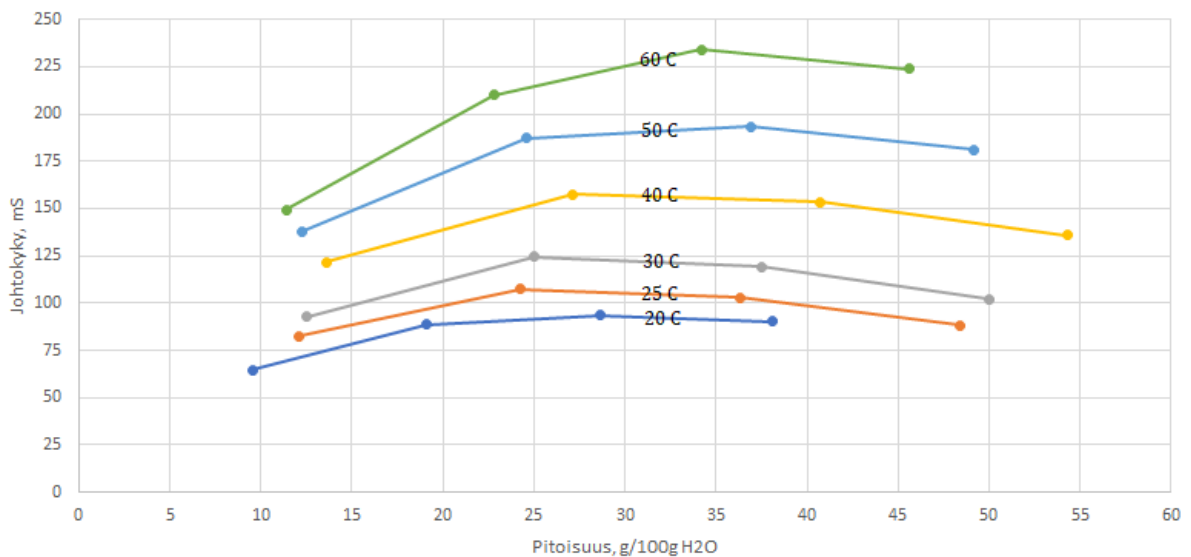
Myös kuvasta 8 voidaan tehdä samanlaiset havainnot suola-vesisuspension käyttäytymiselle 20 °C lämpötilassa. Kylläinen liuos saavutetaan kuitenkin matalammassa suolapitoisuudessa, koska suolan liukoisuus on pienempi 20 °C lämpötilassa. Tämän takia suspension kiintoainepitoisuus

kasvaa nopeammin ja kriittinen piste, jolloin viskositeetti lähtee kasvamaan jyrkästi, saavutetaan jo 37,5 m% suolapitoisuudessa.

Tulosten perusteella suola-vesiseos on parempi valmistaa korkeampaan lämpötilaan, mieluiten vähintään 40 °C. Korkeammassa lämpötilassa saavutetaan suurempi kylläisen liuoksen suolapitoisuus ja seoksen viskositeetti pysyy matalampana korkeampaan suolapitoisuuteen asti.

#### 4.2.4 Sähkönjohtokyky

Sähkönjohtokykyymittausten tulokset on esitetty liitteessä II. Tuloksista tehty graafinen sovitus on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. 45 m% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja 55 m% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sisältävästä suolaseoksesta valmistetun vesiliuoksen sähkönjohtokyky 20-60 °C lämpötilavälillä.

Kuvasta 9 nähdään, kuinka tutkitusta perusseoksesta valmistetun vesiliuoksen johtokyky käyttäytyy suolapitoisuuden ja lämpötilan kasvaessa. Jokainen kuvaajan käyrä edustaa liuoksen sähkönjohtokykyä eri lämpötiloissa. Määritetyillä sähkönjohtokyvyillä on merkittävä käytännön hyöty, kun halutaan valmistaa suuria määriä perusseoksen vesiliuosta.



Mittaamalla perusseoksesta valmistetun vesiliuoksen sähkönjohtokyky ja lämpötila, voidaan kuvaajan perusteella määrittää liuoksen suolapitoisuus. Pitoisuus voidaan määrittää kulkemalla lämpötilakäyrää, kunnes saavutetaan mitattu johtokyky Y-akselilta. Tämän jälkeen voidaan lukea tuosta pisteestä liuoksen suolapitoisuus X-akselilta.

Kuvaaja tulkitessa on huomioitava, että suolaliuoksen johtokyky lähtee laskemaan saavutettuaan tarpeeksi korkean pitoisuuden. Jos johtokykyä mitataan pidemmällä aikavälillä, voidaan kuitenkin päätellä kasvaako vai pieneneekö johtokyky ajan myötä, jos lämpötila pysyy vakiona.

## 5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä tutkittiin uudenlaisen soodakattiloiden pohjan korroosiosuojaukseen käytettävän suolaseoksen ominaisuuksia ja verrattiin tuloksia nykyisin käytettyyn natriumsulfaattiin. Uudella suolaseoksella pyrittiin saavuttamaan parempi vesiliukoisuus ja matalampi sulamislämpötila, jotka helpottaisivat sekä seoksen kattilaan ajamista, että seoksen poistamista kattilan pohjalta huoltoseisausten aikana.

Tutkitun suolaseoksen pääkomponentteina toimivat 45 m%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ja 55 m%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Tämän lisäksi tutkittiin seoksia, joihin lisättiin 5 m% kaliumsuoloja, jotta saataisiin parannettua seoksen ominaisuuksia ennestään. Suolaseoksen ominaisuuksista mitattiin vesiliukoisuus 20-60 °C lämpötilavälillä, seoksen sulamislämpötila, seoksesta valmistetun suola-vesiseoksen viskositeetti ja seoksesta valmistetun vesiliuoksen sähkönjohtokyky.

Liukoisuuskokeiden osalta seoksen oletettiin käyttäytyvän lähes samalla tavalla kuin natriumsulfaatin. Kokeista saatiin kuitenkin selville, että seoksen liukoisuus on matalissa lämpötiloissa jopa kaksinkertainen verrattuna puhtaaseen natriumsulfaattiin. Korkeammassakin lämpötiloissa seoksen lämpötila pysyi puhdasta natriumsulfaattia korkeampana. Paras liukoisuus kaikissa lämpötiloissa saavutettiin 5 m% kaliumsuoloja sisältävillä suolaseoksilla.

Suolaseoksen sulamislämpötilaksi selvitettiin kirjallisuudesta laskennallinen matalin lämpötila 826 °C. Lisäksi saatiin selville, että lisäämällä pieni määrä kaliumsuoloja seokseen, voitaisiin sulamislämpötila saada vielä matalammaksi. Suolaseoksen matalimmaksi sulamislämpötilaksi määritettiin kokeellisesti 832 °C. 5 m% kaliumsuoloja sisältävillä suolaseoksilla saavutettiin 820 °C sulamislämpötila.

Viskositeetti ja sähkönjohtokyky mittauksilla saavutettiin kokeellista mittaustietoa, jota voidaan hyödyntää suola-vesiseoksen valmistamisessa kattilan pohjansuojausoperaatiota varten. Viskositeettimittauksilla selvitettiin, kuinka suolapitoisia seoksia on mahdollista käsitellä pumppaamalla. Parhaaksi lämpötilaksi seoksen käsittelyyn todettiin 40 °C. Tässä lämpötilassa voitaisiin turvallisesti valmistaa, jopa 43 m% suolaa sisältävä suspensio, ilman riskiä putkien ja pumppujen tukkeutumiselle. 20 °C päästään turvallisesti vain 37 m% suolapitoisuuteen.

Sähkönjohtokyky mittauksista saatiin koostettua kuvaaja, jonka avulla voidaan määrittää tutkittua suolaa sisältävän vesiliuoksen suolapitoisuus. Pitoisuuden määrittäminen on mahdollista kokeista kuvaajan avulla, mikäli pystytään mittaamaan liuoksen johtokykyä ja lämpötilaa.

Tutkimuksesta saatujen tulosten perusteella uudella suolaseoksella saavutettaisiin paremmat ominaisuudet, kuin nykyisin käytetyllä puhtaalla natriumsulfaattilla. Korkeamman liukoisuuden ja matalamman sulamislämpötilan lisäksi uuden suolaseoksen koostumus vastaa paremmin soodakattilan sisäistä kemikaalikiertoa, joka sisältää sekä natriumsulfaattia, että -karbonaattia.

Lisäämällä kaliumsuoloja seoksen joukkoon saavutettaisiin vieläkin paremmat ominaisuudet liukoisuuden ja sulamislämpötilan kannalta. On kuitenkin riski, että kaliumsuolat itsessään aiheuttavat korroosioriskin ja näin ollen suojaukseen käytetyn seoksen hyöty menetettäisiin.

Soodasulan kemikaalikierron luonnostaan sisältämän kaliumin pitoisuutta ja kaliumin osuutta korroosioriskeihin voitaisiin tutkia ennen kuin kaliumsuoloja alettaisiin hyödyntämään tähän käyttötarkoitukseen. Lisäksi voitaisiin etsiä kaliumsuoloille vaihtoehtoisia yhdisteitä, joilla saavutettaisiin samanlaiset ominaisuudet seokseen lisättäessä.

## LÄHTEET

Cazes J. 2004, Ewing's Analytical Instrumentation Handbook. [sähköinen]. [viitattu 27.3.2019] Saatavilla:

<https://books.google.fi/books?id=DN2zCrS6wywC&lpg=PA570&ots=87jMc0qPAL&dq=specific%20conductance%20decreases%20in%20high%20concentration%20solutions%20-dilution&hl=fi&pg=PA570#v=onepage&q&f=false>

Helmenstine A. 2014, What are Electrolytes in Chemistry? Strong, Weak and Non-Electrolytes. [online]. [viitattu 27.3.2019]. Saatavilla:

<https://sciencenotes.org/electrolytes-strong-weak-and-non-electrolytes/>

Huppa M. 2007, Recovery boiler chemical principles. [sähköinen]. [26.3.2019] Saatavilla:

[https://www.researchgate.net/publication/266218376\\_Recovery\\_boiler\\_chemical\\_principles](https://www.researchgate.net/publication/266218376_Recovery_boiler_chemical_principles)

International Labour Organization, International Chemical Safety Cards (ISCS), [online]. [viitattu 26.3.2019]. Saatavilla:

<http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listCards3>

Lindberg D. 2007, Thermochemistry and melting properties of alkali salt mixtures in black liquor conversion processes. [sähköinen]. [viitattu 26.3.2019]. Saatavilla:

[https://www.researchgate.net/publication/268000237\\_Thermochemistry\\_and\\_melting\\_properties\\_of\\_alkali\\_salt\\_mixtures\\_in\\_black\\_liquor\\_conversion\\_processes](https://www.researchgate.net/publication/268000237_Thermochemistry_and_melting_properties_of_alkali_salt_mixtures_in_black_liquor_conversion_processes)

Keiser J., Singbeil D., Sarma G., Kish J., Yuan J., Frederick L., Choudhury K., Gorog J., Jette F., Hubbard C., Swindeman R., Singh P., Maziasz P. 2006. Cracking and Corrosion of Composite Tubes in Recovery Boiler primary Air Ports. [sähköinen]. [viitattu 30.3.2019]. Saatavilla:

<https://info.ornl.gov/sites/publications/Files/Pub7820.pdf>

NACE International, Economic Impact, [online]. [viitattu 9.1.2019] Saatavilla:

<http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>

Powder Process, Solid Liquid suspension (slurry). [online]. [viitattu 27.3.2019]. saatavilla:

[https://www.powderprocess.net/Solid\\_liquid\\_suspension.html](https://www.powderprocess.net/Solid_liquid_suspension.html)

Рабинович В.А; Хавин З.Я. 1978, Краткий химический справочник [sähköinen]. [viitattu 22.1.2019] Saatavilla:

<http://www.vixri.com/d2/KRATKIY%20XIMICHESKIY%20SPRAVOChNIK.pdf>

Sandvik, 2019. Corrosion Tables. [online] materials.sandvik [viitattu 30.3.2019] saatavilla:

<https://www.materials.sandvik/en/materials-center/corrosion-tables/>

Shrestha A., Basnet B., Bohora C., Khadka P., 2017, Variation of Electrical Conductivity of the Different Sources of Water with Temperature and Concentration of Electrolyte Solution NaCl. [sähköinen]. [viitattu 27.3.2019] Saatavilla:

[https://www.researchgate.net/publication/320545709\\_Variation\\_of\\_Electrical\\_Conductivity\\_of\\_the\\_Different\\_Sources\\_of\\_Water\\_with\\_Temperature\\_and\\_Concentration\\_of\\_Electrolyte\\_Solution\\_NaCl](https://www.researchgate.net/publication/320545709_Variation_of_Electrical_Conductivity_of_the_Different_Sources_of_Water_with_Temperature_and_Concentration_of_Electrolyte_Solution_NaCl)

Tuononen J. 2012, Soodakattilan nuohouksen tehostaminen. [sähköinen]. Opinnäytetyö. Kymenlaakson ammattikorkeakoulu, energiatekniikan osasto. Kotka. [viitattu 26.3.2019] Saatavilla:

[https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/43977/Tuononen\\_Jonne.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/43977/Tuononen_Jonne.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

## **LIITTEET**

Liite I Soodakattilayhdistyksen pohjansuojauksekysely

Liite II Mittaustulokset

Liite III Esimerkkisijoitukset

3.8.2001		Pohjansuojauskysely					1(5)
valmistaja	Nimi	Mitä soodakattilan pohjan suojausmenetelmiä tai tapaa (kemikaalit- peitto, ylösajo/ alasajotapa jne) tehtaallanne on käytetty?	Millaisen pohjan suojaukseen tapaa on käytetty?	Kuinka monta kertaa / tai kuinka monta vuotta kutakin menetelmää?	Mitkä ovat kokemukset?	Koetaanko suojaus asian selvittely tärkeäksi ja ollaanko asian selvittelyyn valmis uhraamaan enemmän vaivaa kuin tämä kysely?	Muuta
Stora Enso Enocell Oy	T	Tehty metalliruiskutusta mustille pohjaputkille reunoilla. Ennen ylösajoa levitetty kasatut suolalohkareet eripuolille pohjaa.	Reunoilla compound ja keskellä mustaa + osa pinnoitettu	Ruiskutukset kerran 8 vuoden aikana. Suolan levytykset silloin kun pohjaa on jouduttu tarkastelemaan (kerran 2 vuodessa).	Pohja kestää hyvin.	Pohjalle ei ole ollut ongelmia 8 vuoden aikana, joten jatkamme samaa käytäntöä. Kuitenkin mielenkiintoinen ja tarpeellinen selvittelyn kohde.	
Uimaharju							
Stora Enso Oy Heinolan Flutingtehdas	T	Alasajo tapahtuu öljyllä. Pohjalle jäävä sula jää pohjan suojaksi.	Musta pohja	Kattila ajetaan km. 4 kertaa vuodessa alas.	Ei vaurioita. Pohja uusitaan syksyllä 2001	Tämän kattilan suhteen ei ongelmia pohjan kanssa. Aina hyvän asian puolesta aikaa.	
Stora Enso Oy	AA SK 5	Pohjan tarkastuksen jälkeen, ennen käynnistystä pohjalle on levitetty meesaa sekä viimeeksi puhallettu sammuttamatonta kalkkia	Compound pohja Aisi 304	Noin viisi vuotta on käytetty meesasuojusta kerran vuodessa. Viime kesänä suojasimme pohjan pohjan vaihdon jälkeen kalkilla.	Meesalla suojatessa lähinnä alkoi arveluttamaan siinä oleva vesi, joka meni meesan mukana pesään ja sen vaikutus pohjaputkiin, koska vesi täytyi keittää pois pohjalta	Olisi varmaan hyvä uhrata vähän enemmän aikaa asian selvittelyyn.	
Imatran tehtaas	T SK 6						
Stora Enso Fine Papers Oy	AA						
Varkaude n Sellutehdas							

Kuva 1. Soodakattilayhdistyksen pohjansuojauskysely vuodelta 2001

3.8.2001		Pohjansuojauskysely					2(5)
valmistaja	Nimi	Mitä soodakattilan pohjan suojausmenetelmiä tai tapaa (kemikaalit- peitto, ylösajo/ alasajotapa jne) tehtaallanne on käytetty?	Millaisen pohjan suojaukseen tapaa on käytetty?	Kuinka monta kertaa / tai kuinka monta vuotta kutakin menetelmää?	Mitkä ovat kokemukset?	Koetaanko suojaus asian selvittely tärkeäksi ja ollaanko asian selvittelyyn valmis uhraamaan enemmän vaivaa kuin tämä kysely?	Muuta
Stora Enso Fine Papers Oy Oulun sellutehdas	AA SK 6	Ylösajotapa. Lipeän polton aloituksen muutokset. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -jauheen ajo pohjalle ennen käynnistystä.	Compound	Ylösajotavan kehitelmiä n. 1995 -2001. Natriumsulfaatti suojaus 2 kertaa vuonna 2000.	Säröjen muodostumisen uskotaan vähentyneen. Mahdollinen hyöty näkyy särökehityksessä, jota ei ole vielä analysoitu, mutta ainakaan havaittavaa haittaa ei ole ollut.	Kyllä.	
Stora Enso Fine Papers Oy Veitsiluodon tehtaat	T	Soodakattilan pohjan puhdistuksen ja tarkastuksen jälkeen ennen ylösajoa olemme ajaneet kattilan pohjalle meesa n. 100 mm kerroksen tai niin kauan, että meesa on tullut sulaa rääneistä ulos liuottajaan.	Compound pohjaan, joka oli ennen v. 2000, jolloin vaihdimme uuden pohjan Sanicro 38-materiaalista valmistettuun pohjaan.	Vanhaa pohjaa tarkastettiin kerran vuodessa, jolloin meesaa ajettiin kattilan pohjalle.	Meesa on hyvä tapa suojata kattilan pohjaa. Kattilan pohjalle pitää ajaa vähintään 100 mm:n kerros, jotta suojavaikutus olisi hyvä.	Kyllä.	
Stora Enso Kemijärven Sellu Oy Kemijärvi	T						
Stora Enso Laminating Papers Oy Kotkan tehtaat	CE CE II	Ylösajo maakaasulla	Compound	8 vuotta	Säröily ei ole selvästi kohdistunut polttimien alueille.		

Kuva 2. Soodakattilayhdistyksen pohjansuojauskysely vuodelta 2001

3.8.2001		Pohjansuojauskysely					3(5)
valmistaja	Nimi	Mitä soodakattilan pohjan suojausmenetelmiä tai tapaa (kemikaalit- peitto, ylösajo/ alasajotapa jne) tehtaallanne on käytetty?	Millaisen pohjan suojaukseen tapaa on käytetty?	Kuinka monta kertaa / tai kuinka monta vuotta kutakin menetelmää?	Mitkä ovat kokemukset?	Koetaanko suojaus asian selvittely tärkeäksi ja ollaanko asian selvittelyyn valmis uhraamaan enemmän vaivaa kuin tämä kysely?	Muuta
Oy Metsä-Botnia Ab	AA SK 3	Pohjaa ei ole suojattu mitenkään ylös- eikä alasajossa					
Joutseno Pulp							
Oy Metsä-Botnia Ab Kaskisten tehdas	AA K-16215						
Oy Metsä-Botnia Ab	T SK 1	Pohjan tyhjennyksen jälkeen ylösajoon suojattu kalkilla.	Mustan pohjan	Koko pohja on suojattu kaksi kertaa 10 vuoden aikana.	Ei siitä ainakaan haittaa ole ollut.		
Kemin tehtaat							
Oy Metsä-Botnia Ab Äänekoski	AA	Metalliruiskutus n. 1 metri seinästä - ruiskutettu.		-	-	Ei	
Oy Metsä-Rauma Ab	T						

Kuva 3. Soodakattilayhdistyksen pohjansuojauskysely vuodelta 2001

3.8.2001			Pohjansuojauksekysely				4(5)
valmistaja	Nimi	Mitä soodakattilan pohjan suojausmenetelmiä tai tapaa (kemikaalit- peitto, ylösajo/ alasajotapa jne) tehtaallanne on käytetty?	Millaisen pohjan suojaukseen tapaa on käytetty?	Kuinka monta kertaa / tai kuinka monta vuotta kutakin menetelmää?	Mitkä ovat kokemukset?	Koetaanko suojaus asian selvittely tärkeäksi ja ollaanko asian selvittelyyn valmis uhraamaan enemmän vaivaa kuin tämä kysely?	Muuta
Sunila Oy	T SK10	SK10 pohjan takaseinän puoleinen osa uusittu v. 1992, hiiliteräs, osittain tapitettu ja massauksin suojattu, osittain joukko erilaisia ruiskupinnoitteita (Telatek), jatkosaumat St-304L seinän edessä n. 800 mm pohjan puolella. SK10 pohjan etuseinän puoleinen osa uusittu v. 1996, hiiliteräs, osittain tapitettu ja massauksin suojattu, jatkosaumat St-304L seinän edessä n. 800 mm pohjan puolella.	Kts. ed.	Kts. ed.			
	T SK11	SK11 uusi pohja v. 1999, San38, jatkosaumat San38-304L primääri-ilma-aukkojen viänuolella	Kts. ed.	Kts. ed.	Ei erityistä mainittavaa, SK11:n uutta pohjaa ei vielä ole tarkastettu		
UPM-Kymmene Oy Kaukas	AA	Ilman lipeäpolttoa, tyhjällä ilman kekoa olevalla kattilalla ei ajeta yli 60 bar paineessa. Kattilaveden lämpötila 275 C. Ylösajossa lipeänpoltto aloitetaan 60 bar, jonka jälkeen nostetaan normaalipaineeseen. Alasajossa paine lasketaan 60 bar, jonka jälkeen lopetetaan lipeänpoltto. Normaali ajossa pyritään säilyttämään keko.	Compound 3R12/4L7	8 vuotta	Pohjan säröily on ollut vähäistä. Säröjä 2-3 kpl/2 vuotta hitsattavia ja n. 20-30 kpl / 2 vuotta hioittavia tai kiilloitettavia.	Kyllä se tärkeää olisi.	
Kymi Paper Oy	GV SK1	Ei ole käytetty mitään erityistä menetelmää					
Kymi	GV SK2	Ei ole käytetty mitään erityistä menetelmää					

Kuva 4. Soodakattilayhdistyksen pohjansuojauksekysely vuodelta 2001

3.8.2001			Pohjansuojauksekysely				5(5)
valmistaja	Nimi	Mitä soodakattilan pohjan suojausmenetelmiä tai tapaa (kemikaalit- peitto, ylösajo/ alasajotapa jne) tehtaallanne on käytetty?	Millaisen pohjan suojaukseen tapaa on käytetty?	Kuinka monta kertaa / tai kuinka monta vuotta kutakin menetelmää?	Mitkä ovat kokemukset?	Koetaanko suojaus asian selvittely tärkeäksi ja ollaanko asian selvittelyyn valmis uhraamaan enemmän vaivaa kuin tämä kysely?	Muuta
UPM-Kymmene Oy Tervasaari	T SK 3						
UPM-Kymmene Oy Pietarsaari	BW SK1	Pohja peitetään gaubersuolalla ennen ylösajoa	Musta	Vuodesta 1998 alkaen	Tällä tavalla saadaan myös osa kemikaaleista, joita on kattilan pesussa hävinnyt korvattua	Asia on tärkeä	
	AA SK2	Pohja peitetään gaubersuolalla ennen ylösajoa	Musta	Vuodesta 1998 alkaen	Tällä tavalla saadaan myös osa kemikaaleista, joita on kattilan pesussa hävinnyt korvattua	Asia on tärkeä	

Kuva 5. Soodakattilayhdistyksen pohjansuojauksekysely vuodelta 2001.



Taulukko I liukoisuuskokeiden mittaustulokset 20-60 °C lämpötilavälillä. Tutkittuina suolaseoksina 55 m% natriumkarbonaattia ja 45 m% natriumsulfaattia sisältävä perusseos, sekä 5 m% kaliumsuoloja sisältävät seokset.

<b>Perusseos</b>				
suolaseoksen massa, g	näyteastia, g	märkä suodos + näyteastia, g	kuiva suodos + näyteastia, g	T, °C
60	36,17	112,87	73,17	20
50	25,47	29,86	27,96	25
70,08	38,97	75,15	64,44	30
80,11	25,48	78,37	60,82	40
80,13	28,1	94,56	70,81	50
60,13	36,65	55,53	52,55	60
<b>Ps + 5 m% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>				
suolaseoksen massa, g	näyteastia, g	märkä suodos + näyteastia, g	kuiva suodos + näyteastia, g	T, °C
60	46,11	108,44	76,50	20
50	30,65	33,65	32,45	25
70,07	38,32	53,13	51,26	30
80,32	30,66	76,89	64,62	40
80,14	46,54	98,13	83,15	50
60,08	24,21	43,62	39,77	60
<b>Ps + 5 m% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>				
suolaseoksen massa, g	näyteastia, g	märkä suodos + näyteastia, g	kuiva suodos + näyteastia, g	T, °C
50	36,65	73,67	53,74	20
60	43,93	63,97	53,94	25
80,56	36,65	87,55	69,90	30
80,14	28,76	72,19	60,05	40
80,13	36,15	80,28	69,21	50
70,19	25,47	56,39	49,74	60

Taulukko I jatkuu

Ps + 2,5 m% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2,5 m% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
suolaseoksen massa, g	näyteastia, g	märkä suodos + näyteastia, g	kuiva suodos + näyteastia, g	T, °C
50	24,19	58,23	40,49	20
60	28,16	51,09	39,51	25
80,06	24,20	69,71	54,25	30
80,14	43,97	98,72	79,44	40
80,13	46,11	95,11	81,32	50
70,03	30,68	78,81	60,47	60

Taulukko II Tutkitun suola-vesiseoksen viskositeetti eri kiintoainepitoisuuksilla 10, 20, 50 rpm sekoitusnopeuksilla 20 ja 40 °C lämpötiloissa

T= 20 °C				
suolaseos (g)	vesi (g)	μ, 10 rpm (cP)	μ, 20 rpm (cP)	μ, 50 rpm (cP)
0	400	2,8	5,1	8,3
140	400	10,1	15,6	21,7
200	400	15	23,2	33
240	400	34	43	48
300	400	175,3	141,8	
T=40 °C				
suolaseos (g)	vesi (g)	μ, 10 rpm (cP)	μ, 20 rpm (cP)	μ, 50 rpm (cP)
0	400	2,8	5,1	8,3
200	400	9,8	14,1	23,3
240	400	13,9	21,8	31,3
300	400	29	30	46,2
300	300	80,5	71,1	

Taulukko III Perusseoksen sähkönjohtokyky 25% välein kokonaisliukoisuudesta 20-60 °C lämpötilavälillä.

Osuus kokonaisliukoisuudesta	25%	50%	75%	100%
<b>T=20 °C</b>				
pitoisuus, g/100g H <sub>2</sub> O	9,54	19,07	28,61	38,14
johtokyky, mS	64,8	88,7	93,4	90,4
<b>T=25 °C</b>				
pitoisuus, g/100g H <sub>2</sub> O	12,11	24,22	36,32	48,43
johtokyky, mS	82,5	107,3	103	88,1
<b>T=30 °C</b>				
pitoisuus, g/100g H <sub>2</sub> O	12,49	24,99	37,48	49,97
johtokyky, mS	92,8	124,5	119,3	102,1
<b>T=40 °C</b>				
pitoisuus, g/100g H <sub>2</sub> O	13,58	27,15	40,73	54,3
johtokyky, mS	121,5	157,5	153,5	136,1
<b>T=50 °C</b>				
pitoisuus, g/100g H <sub>2</sub> O	12,29	24,59	36,88	49,17
johtokyky, mS	138,1	187,1	193,5	181,3
<b>T=60 °C</b>				
pitoisuus, g/100g H <sub>2</sub> O	11,40	22,80	34,19	45,59
johtokyky, mS	149,2	210	234	224

Taulukko IV Ionikromatografianalyysien sulfaattipitoisuuden mittaustulokset 40 celsiusasteen kokeista otetuille näytteille ja niitä vastaavat pitoisuudet laimentamattomille liuksille yksikössä g/l. Laimennuskerroin 10000.

Seos	ppm	g/l
Ps	7,9569	79,569
Ps+K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,0335	90,335
Ps+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,047	80,47
Ps + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,0199	90,199

Käytetään liitteen II tuloksia esimerkkisijoitusten laskentaan. Yhtälöihin 1-5 ja 7 käytetään edellä mainitun liitteen taulukon I perusseoksen 40 celsiusasteen lämpötilassa toteutetun kokeen tuloksia. Taulukosta otetut tulokset tummennettu esimerkkisijoituksissa.

$$m_{suodos,H_2O} = 78,379 \text{ g} - 60,823 \text{ g} = 17,556 \text{ g} \quad (1)$$

$$m_{liuos,H_2O} = 100 \text{ g} - 17,556 \text{ g} = 82,444 \text{ g} \quad (2)$$

$$m_{suodos,suola} = 60,823 \text{ g} - 25,481 \text{ g} = 35,343 \text{ g} \quad (3)$$

$$m_{liuos,suola} = 80,11 \text{ g} - 35,343 \text{ g} = 44,767 \text{ g} \quad (4)$$

$$s = \frac{44,767 \text{ g}}{82,444 \text{ g}} * 100 \text{ g} = 54,300 \frac{\text{g}}{100 \text{ g } H_2O} \quad (5)$$

Yhtälössä 6 laskettavaa tiheyttä varten punnittiin tarkkaan mitattu 10 ml tilavuus kylläistä suolaliuosta. Tulosta ei taulukoitu, mutta mitattu massa 13,3g on esitetty seuraavassa esimerkkisijoituksessa.

$$\rho_{kylläinen \text{ liuos}} = \frac{13,3 \text{ g}}{10 \text{ ml}} = 1,33 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \quad (6)$$

Kylläisen liuoksen liunneen suolan massa saadaan suolaseoksen liukoisuudesta. Koska kokeissa käytettiin 100 ml vesimäärää ja liukoisuus on taulukoitu yksikössä  $\frac{\text{g}}{100 \text{ g } H_2O}$ , voidaan

yhtälössä 7 liuenneen suolan massana käyttää maksimiliukoisuuden massaa ja veden massana 100 g.

$$V_{\text{kyläinen liuos}} = \frac{54,300 \text{ g} + 100 \text{ g}}{1,33 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 116,015 \text{ ml} \quad (7)$$

Ionikromatografilla mitattiin seosten sulfaattipitoisuutta. Käytetään edelleen perusseoksen 40 celsiusasteen lämpötilassa toteutettujen kokeiden tuloksia. Otetaan tulokset Liitteen II taulukosta IV.

$$m_{\text{SO}_4} = \frac{79,569 \text{ g/l}}{0,116015 \text{ l}} = 9,231 \text{ g} \quad (8)$$

Natriumin ja sulfaatin moolimassat on laskettu yksittäisten alkuaineiden moolimassoista yhtälöä 9 varten.

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \left( \frac{9,231 \text{ g}}{96,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} * 2 \right) * 22,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 9,231 \text{ g} = 13,649 \text{ g} \quad (9)$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 54,300 \text{ g} - 13,649 \text{ g} = 40,651 \text{ g} \quad (10)$$

Yhtälön 11 esimerkksisijoitusta varten käytetään 5 m% kaliumsulfaattia sisältävän liuoksen koetuloksia. Kokeessa käytetyn suolan kokonaimassa oli 80 grammaa, josta kaliumsulfaatin osuus on 4 grammaa. Muut tarvittavat tulokset saatiin Liitteen II taulukosta IV. Käytetyt moolimassat laskettiin yksittäisten alkuaineiden moolimassoista.

$$m_{Na_2SO_4} = \left( \frac{10,378 \text{ g} - \left( \frac{4 \text{ g}}{174,259 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} * 96,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{96,06 \text{ g/mol}} \right) * 2 * 22,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 10,378 \text{ g} - \left( \frac{4 \text{ g}}{174,259 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} * 96,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 12,100 \text{ g} \quad (11)$$

$$m_{Na_2CO_3} = 52,8 \text{ g} - 12,100 \text{ g} - 4 \text{ g} = 36,7 \text{ g} \quad (12)$$

Yhtälön 13 esimerkkisijoitusta varten saadaan tarvittavat lukuarvot liitteen II taulukosta II.

$$m\%_{suola} = \frac{200 \text{ g}}{200 \text{ g} + 400 \text{ g}} * 100\% = 33,3 \% \quad (13)$$