

Eveliina Oinas

**NEUTRAALIELEKTROLYTTIPEITTAUSLIUKSEN TIHEYDEN  
MÄÄRITYS ERI LÄMPÖTILOISSA**

# **NEUTRAALIELEKTORLYYTTIPEITTAUSLIUKSEN TIHEYDEN MÄÄRITYS ERI LÄMPÖTILOISSA**

Eveliina Oinas  
Opinnäytetyö  
Syksy 2014  
Laboratorioalan koulutusohjelma  
Oulun ammattikorkeakoulu

## TIIVISTELMÄ

Oulun ammattikorkeakoulu  
Laboratorioalan koulutusohjelma, laiteanalytiikan sv.

---

Tekijä: Eveliina Oinas

Opinnäytetyön nimi: Neutraalielektrolyyttipeittausliuoksen tiheyden määrittäminen eri lämpötiloissa

Työn ohjaajat: Rinna Kokko ja Matti Nieminen

Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: Syksy 2014 Sivumäärä: 43 + 5 liitettä

---

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia hehkutus- ja peittauslinjojen neutraalielektrolyyttipeittausliuoksen (EPA-liuoksen) eli neolyytin lämpötilan vaikutusta liuoksen tiheyteen mittaamalla neolyytistä otettujen näytteiden ominaispainot eri lämpötiloissa. Tavoitteena oli muodostaa lämpötilan ja ominaispainon suhteesta kuvaaja, jonka avulla neolyytin ominaispaino saadaan verrannolliseksi huoneenlämpötilaolosuhteisiin. Lisäksi työssä tarkasteltiin neolyytin natriumsulfaattipitoisuuden ja tiheyden suhdetta. Työ suoritettiin Outokumpu Oy:n Tornion terästehtaalla.

Työ toteutettiin ottamalla näytteitä kylmävalssaamoiden eri hehkutus- ja peittauslinjojen neutraalielektrolyyttipeittausliuoksista päivittäin. Näytteenottohetkellä noin 50–60-asteisten liuosten ominaispainoa seurattiin areometrillä huoneenlämpötilaan saakka. Huoneenlämpöisistä näytteistä määritettiin sulfaattipitoisuudet nefelometrisesti. Sulfaattipitoisuudet muutettiin natriumsulfaattipitoisuuksiksi ja tuloksia verrattiin näytteistä mitattuihin ominaispainoihin.

Mittaustulosten perusteella lämpötilan ja neolyytin ominaispainon suhteesta muodostettiin tavoitteiden mukainen kuvaaja, jonka avulla työn tuloksia voidaan käyttää hehkutus- ja peittauslinjojen päivittäisissä tiheysmittauksissa. Näytteiden natriumsulfaattipitoisuuksien ja ominaispainojen suhteesta muodostettiin myös kuvaajat, joita on tarkoitus hyödyntää myöhemmässä tutkimus- ja kehitystyössä.

---

Asiasanat: neutraalielektrolyyttipeittaus, neolyytti, tiheys, ominaispaino, nefelometria

# SISÄLLYS

|  |    |
|--|----|
| TIIVISTELMÄ  | 3  |
| SISÄLLYS   | 4  |
| SANASTO  | 6  |
| 1 JOHDANTO   | 7  |
| 2 RUOSTUMATTOMIEN TERÄSTEN VALMISTUS                   | 8  |
| 2.1 Ruostumattomat teräkset                            | 8  |
| 2.2 Valmistusprosessi                                  | 9  |
| 3 HEHKUTUS JA PEITTAUS                                 | 11 |
| 3.1 Hehkutus   | 11 |
| 3.2 Peittaus   | 13 |
| 3.2.1 Elektrolyyttipeittaus                            | 13 |
| 3.2.2 Sekahappopeittaus                                | 15 |
| 4 TYÖSSÄ KÄYTETYT MENETELMÄT                           | 17 |
| 4.1 Tiheyden määrittäminen areometrillä                | 17 |
| 4.2 Sulfaattipitoisuuden nefelometrinen määrittäminen  | 18 |
| 4.2.1 Hach 2100 AN IS -sameusmittari                   | 19 |
| 4.2.2 Tulosten laskeminen                              | 20 |
| 5 NEOLYYTTINÄYTTEIDEN TUTKIMINEN                       | 21 |
| 5.1 Mittaussuunnitelma                                 | 21 |
| 5.2 Näytteenotto                                       | 21 |
| 5.3 Ominaispainon mittaaminen eri lämpötiloissa        | 22 |
| 5.4 Sulfaattipitoisuuden mittaaminen                   | 23 |
| 6 TULOKSET   | 24 |
| 6.1 Lämpötilan vaikutus neolyttin tiheyteen            | 24 |
| 6.2 Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde | 27 |
| 7 YHTEENVETO   | 39 |
| 8 LÄHTEET  | 41 |
| Liite 1 HP1-linjan mittaustulokset                     |    |
| Liite 2 HP2-linjan mittaustulokset                     |    |

Liite 3 HP3-linjan mittaustulokset

Liite 4 HP4-linjan mittaustulokset

Liite 5 RAP5-linjan mittaustulokset

## SANASTO

|               |   |
|---------------|---|
| Elektrolyytti | Elektrolyyttipeittausliuos                                  |
| HP-linja      | Hehkutus- ja peittauslinja                                  |
| Neolyytti     | Neutraalielektrolyyttipeittausliuos                         |
| RAP           | Rolling, annealing, pickling (valssaus, hehkutus, peittaus) |

# 1 JOHDANTO

Ruostumattomien terästen valmistuksen loppuvaiheessa teräsnauhat käsitellään kylmävalssaamalla hehkutus- ja peittauslinjoilla. Hehkutuksen tehtävänä on palauttaa valssauksen aiheuttamat muutokset teräksen mekaanisissa ominaisuuksissa. Hehkutuksen aikana teräksen pintaan muodostuu oksidikerros, joka tulee poistaa peittaamalla. Peittausprosessi on kaksivaiheinen: ensin suoritetaan elektrolyyttipeittaus, jonka jälkeen sekahappopeittaus. (1.)

Elektrolyyttipeittäyksessä teräsnauhan pintaan johdetaan sähkövirtaa peittausliuoksen avulla. Elektrolyyttipeittäusliuoksena toimii yleensä neutraali natriumsulfaatin vesiliuos, jonka lämpötila ajo-olosuhteissa on huoneenlämpötilaa korkeampi. (1.) Peittäusliuosten tiheyttä mitataan hehkutus- ja peittauslinjoilla päivittäin ja tulosten perusteella tehdään tarvittavat kemikaalilisäykset.

Peittauksen ohjeen mukaan neutraalielektrolyyttipeittäusliuosten tiheyden määrittäminen tulee suorittaa huoneenlämpötilaan jäähdytetystä näytteestä (2). Lämpötilan vaikutusta neolyttin tiheyteen tutkittiin ottamalla linjakohtaisia näytteitä peittäusliuoksesta ja mittaamalla näytteiden ominaispainot areometrillä eri lämpötiloissa. Tavoitteena oli tehdä mittaustulosten perusteella lämpötilan ja ominaispainon suhteesta kuvaaja, jonka avulla peittäusliuoksen ominaispaino saadaan verrannolliseksi huoneenlämpötilaolosuhteisiin. Kuvaajaa tulitaisiin käyttämään hehkutus- ja peittauslinjoilla päivittäisissä mittauksissa. Lisäksi työn tarkoituksena oli tutkia peittäusliuoksen natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhdetta.

Työ tehtiin Outokumpu Oyj:n Tornion tehtaalla. Outokumpu on maailman markkinajohtaja ruostumattomien terästen valmistuksessa. Yritys työllistää yli 12 000 henkilöä yli 30 maassa. Outokummun pääkonttori sijaitsee Espoossa ja sen osake on listattu NASDAQ OMX Helsingissä. (3.)

## 2 RUOSTUMATTOMIEN TERÄSTEN VALMISTUS

Ruostumaton teräs on kierrätettävä, korroosionkestävä, hygieeninen ja vahva materiaali, jota voidaan hyödyntää monipuolisesti vaativissakin käyttökohteissa. Esimerkiksi aterimien, kodinkoneiden ja sairaalavälineiden valmistuksessa sekä talojen ja siltojen rakentamisessa käytetään ruostumattomia teräksiä. (3.)

Outokummun Tornion tehdasalueella sijaitsevat ferrokromitehdas, terässulatto sekä kuuma- ja kylmävalssaamo. Lisäksi tehdasalueella on satama, josta valmiit tuotteet toimitetaan markkinoille ja tuodaan raaka-aineita tehtaille. (3.) Tässä luvussa on lyhyesti kerrottu ruostumattomista teräksistä ja niiden ominaisuuksista sekä kuvattu ruostumattomien terästen valmistusprosessi Tornion tehtailla.

### 2.1 Ruostumattomat teräkset

Ruostumattomat teräkset ovat rautakromiseoksia, jotka sisältävät vähintään 10,5 % kromia ja enintään 1,2 % hiiltä. Kromin ja hiilen lisäksi ruostumattomiin teräksiin voidaan seostaa myös muita aineita, kuten nikkeliä, kuparia tai molybdeenia. Eri seosaineita lisäämällä voidaan vaikuttaa teräksen ominaisuuksiin ja esimerkiksi parantaa teräksen kestävyyttä erityisolosuhteissa, kuten korkeissa lämpötiloissa. (4, s. 9; 5.)

Ruostumattomien terästen ruostumattomuus perustuu teräksessä olevan kromin ja ilman hapen teräksen pinnalle muodostamaan muutaman nanometrin paksuiseen oksidi- eli passiivikalvoon, joka estää ionien kulkeutumisen perusmetallin ja ympäristön välillä. Passiivikalvo syntyy välittömästi teräspinnan peittauksen jälkeen. (4, s. 9; 6.)

Ruostumattomat teräkset voidaan jakaa mikrorakenteensa mukaan neljään eri ryhmään: austeniittiset, ferriittiset, duplex eli austeniittis-ferriittiset ja martensiittiset. Yleisimmin käytettyjä ruostumattomia teräksiä ovat austeniittiset teräkset. Ne sisältävät raudan ja kromin lisäksi yleensä yli kuusi prosenttia nikkeliä. Austeniittisten terästen etuina ovat hyvä korroosionkestävyys ja hyvät mekaaniset ominaisuudet. (4, s. 9–10.)



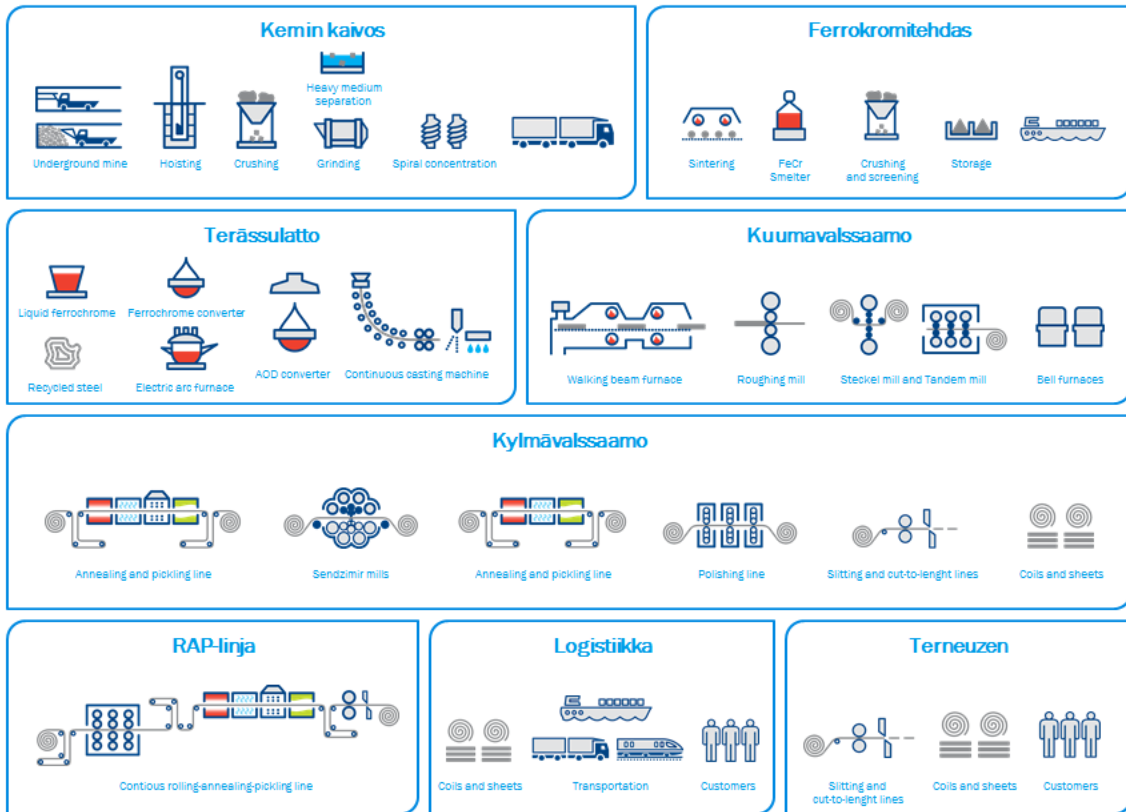
## 2.2 Valmistusprosessi

Kuvassa 1 on esitetty ruostumattomien terästen tuotantokaavio Outokummun Tornion tehtailla. Tuotanto alkaa Kemin kaivokselta, jossa maan alta louhitaan ruostumattoman teräksen tärkeintä raaka-ainetta kromimalmia. Kromimalmi murskataan ja rikastetaan pala- ja hienorikasteiksi, jotka kuljetetaan Tornion ferrokromitehtaalle. Ferrokromitehtaalla hienorikaste pelletoidaan ja syntyneet pelletit sintrataan sintrausuunissa. Sintrattuja pellettejä, palarikastetta, koksia ja kvartsiittia annostellaan sulatusuuneihin. Sulatusuunista tuleva sula ferrokromi lasketaan senkkoihin ja siirretään terässulatolle. (7; 8, s. 9.)

Terässulaton tärkeimpiä raaka-aineita ovat ferrokromi sekä kierrätysteräs, jota on valmiista tuotteesta keskimäärin yli 80 prosenttia. Kierrätysteräs sulatetaan terässulaton valokaariuunissa. Sulaan kierrätysteräkseen sekoitetaan ferrokromisula sekä lisätään tarvittavat seosaineet. Sula teräs valetaan laattamaisiksi aihioiksi, jotka kuljetetaan kuumavalssaamolle. (3; 8, s. 12.)

Kuumavalssaamalla aihiot kuumennetaan askelpalkkiuuneissa ja valssataan korkeassa lämpötilassa. Valssauksen aikana aihio ohenee ja sen pituus kasvaa. Lisäksi teräksen mekaaniset ominaisuudet muuttuvat ja pintaan muodostuu oksidikerros. Kuumavalssauksen jälkeen teräsnauhat kelataan rulliksi, jäähdytetään ja toimitetaan kylmävalssaamolle. (4, s. 10; 5, s. 19.)

Kylmävalssaamalla teräsnauhat käsitellään hehkutus- ja peittäuslinjoilla. Hehkutuksen ja peittauksen tehtävänä on palauttaa teräksen mekaaniset ominaisuudet ja poistaa teräksen pinnalle syntynyt oksidikerros. Kylmävalssaus haluttuun paksuuteen suoritetaan Sendzimir-valssaimilla. Kylmävalssatut teräsnauhat hehkutetaan ja peitataan uudelleen. Teräsnauhojen pinta voidaan tarvittaessa vielä viimeistellä viimeistelyvalssaimilla. Lopuksi teräsnauhat siirretään halkaisu- ja katkaisulinjoille, joissa teräsnauhat leikataan asiakkaan tilauksen mukaisesti. Valmiit teräsnauhat ja -levyt pakataan ja toimitetaan asiakkaille. (7; 8, s. 15–16)



KUVA 1. Tornion tehtaiden tuotantokaavio (7)

### 3 HEHKUTUS JA PEITTAUS

Kuuma- ja kylmävalssauksen jälkeen teräsnauhat käsitellään kylmävalssaamon hehkutus- ja peittäuslinjoilla. Hehkutuksen ja peittauksen tarkoituksena on palauttaa teräksen mekaaniset ominaisuudet, tasata teräksen sisäinen rakenne sekä poistaa kuumavalssauksessa ja hehkutuksessa muodostunut oksidikerros eli hilse. (7; 8, s. 15.)

Outokummun Tornion tehtailla sijaitsevat kylmävalssaamot 1 ja 2. Kylmävalssaamo 1 sisältää hehkutus- ja peittäuslinjat HP1, HP2, HP3 ja HP4. Kylmävalssaamo 2:n RAP5-linjalla hehkutus ja peittäus sekä valssaus on integroitu samaan tuotantolinjaan. Hehkutus- ja peittäuslinjojen prosessiosaan kuuluvat hehkutus, jäähdytys, peittäus ja huuhtelut sekä linjasta riippuen kuulapuhallus. Ennen hehkutusta teräsnauhat kelataan auki ja nauhojen päät liitetään toisiinsa hitsaamalla. (1; 8, s. 15.)

#### 3.1 Hehkutus

Hehkutuksen tarkoituksena on palauttaa kylmävalssauksen aiheuttamat muutokset teräksen ominaisuuksissa ja pehmentää materiaalia valssauksen aiheuttaman lujittumisen jälkeen. Lisäksi hehkutuksen tehtävänä on tasata teräksen sisäinen rakenne. Hehkutuksen aikana teräksen pinta hapettuu ja siihen muodostuu oksidikerros. (1; 6.)

Hehkutuksessa teräsnauhat kuumennetaan hehkutusuuneissa 700–1200 °C:ssa teräslaadusta riippuen. Hehkutusuunin lämpötilaa kontrolloidaan hehkutuksen aikana, sillä oikean raekoon ja haluttujen materiaaliominaisuuksien saavuttamiseksi hehkutuksen loppulämpötilan täytyy olla tarkasti hallinnassa. Hehkutusaika on muutamia minuutteja teräksen paksuudesta riippuen. Hehkutuksen jälkeen teräsnauhat jäähdytetään ilmalla tai vedellä. (1; 4, s. 13.)

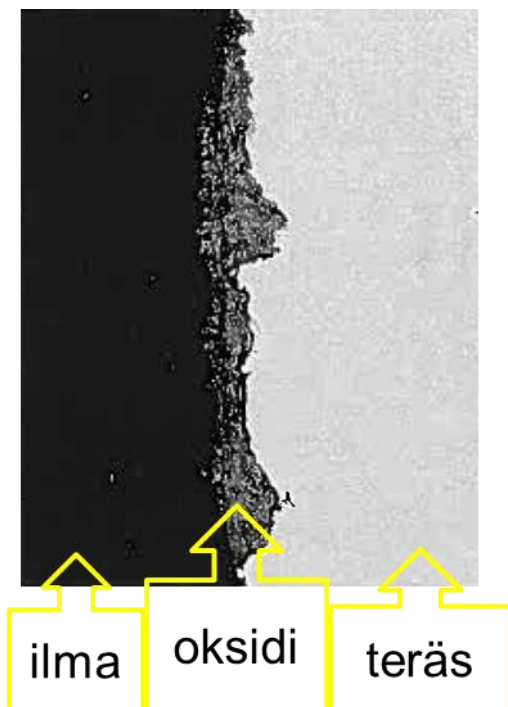
Jäähdytetyt teräsnauhat voidaan käsitellä mekaanisesti kuulapuhalluksella ennen peittäusta. Kuulapuhalluksessa teräsnauhojen pintaan singotaan suurella nopeudella teräskuulia, joiden halkaisija on noin 0,3–0,6 mm. Kuulapuhalluksen

tarkoituksena on rikkoa ja ohentaa oksidikerrosta, jolloin sen irtoaminen on helpompaa. (1; 9, s. 16.)

### 3.1.1 Oksidikerroksen muodostuminen

Oksidikerros syntyy, kun korkeassa lämpötilassa teräksessä olevat helposti hapettuvat seosaineet muun muassa kromi, rauta ja mangaani reagoivat hapen kanssa muodostaen oksideja. Oksidikerroksen syntymiseen vaikuttavat hapen osapaine, teräksen koostumus ja lämpötila. Aluksi hapettuminen on nopeaa, kun teräksen pinnalla tapahtuvat reaktiot kontrolloivat hapetusnopeutta. Syntyvä oksidikerros kuitenkin hidastaa uuden hilseen muodostumista. (1; 6.)

Oksidikerroksen kromioksidipitoisuus on suhteellisesti korkeampi verrattuna muihin oksidikerroksen komponentteihin, koska kromilla on muita seosaineita suurempi affiniteetti happeen. Kromin diffundoituessa teräksen pinnalta oksidikerrokseen syntyy perusmetalliin kromiköyhä vyöhyke. Kuvassa 2 on havainnollistettu metallin pintaa hehkutuksen jälkeen. (6; 10, s. 13.)



*KUVA 2. Oksidikerroksen ja teräksen rajapinta ennen peittausta (11)*

## 3.2 Peittaus

Peittauksen tarkoituksena on poistaa teräksen pintaan kuumavalssauksessa ja hehkutuksessa muodostunut oksidikerros sekä oksidikerroksen ja perusmetallin rajapintaan syntynyt kromiköyhä teräsvyöhyke, jotta perusmetallin koostumus tulisi myös pintakerrokseen. Lisäksi peittauksen tehtävänä on passivoida teräksen pinta, jolloin teräs saavuttaa hyvän korroosionkestävyyden. Peittausprosessi on kaksivaiheinen: ensin suoritetaan elektrolyyttipeittaus, jonka jälkeen kahden tai kolmen hapon seoksella sekahappopeittaus. (1; 9, s. 16; 12, s. 1)

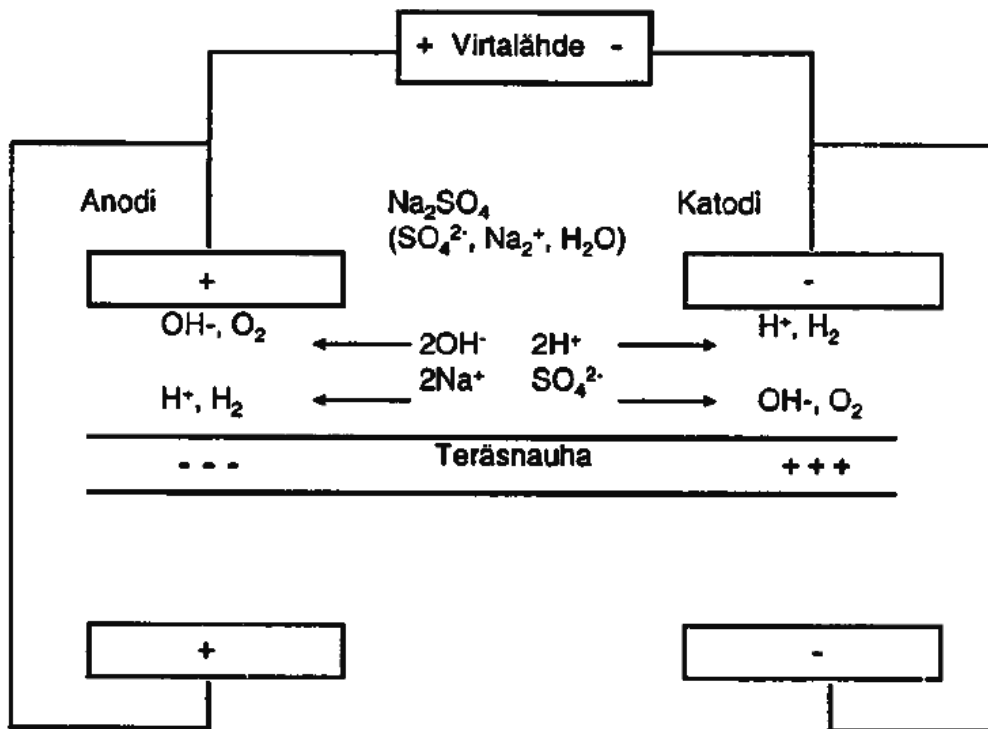
Elektrolyyttipeittauksen tehtävänä on liuottaa pääosa oksidikerroksesta. Sekahappopeittauksen teho kohdistuu lähinnä kromiköyhän vyöhykkeen liuottamiseen. Samalla irtoaa vielä mahdolliset oksidikerrosjäämät. Sekahappopeittauksen yhteydessä teräksen pinta passivoituu saavuttaen hyvän korroosionkestävyyden. (9, s. 16.)

### 3.2.1 Elektrolyyttipeittaus

Elektrolyyttipeittauksessa peitettävän teräsnauhan pintaan johdetaan sähkövirtaa peittausliuoksen eli elektrolyytin avulla, jolloin sähkökemiallisen reaktion seurauksena teräksen pinnalla oleva oksidikerros liukenee. Elektrolyyttipeittaus perustuu epäsuoraan polarisaatioon, jossa peitettava teräsnauha ei ole suorassa kosketuksessa virtalähteeseen tai elektrodeihin vaan peittausliuos toimii virrankuljettajana. (1; 4, s. 26.)

Peittaus suoritetaan peittausaltaassa, jossa peitettävän teräsnauhan tulee olla kokonaan peittausliuoksen nestepinnan alapuolella. Peittausallas on jaettu useaan osioon, joissa on vuoroin anodi- ja katodielektronipareja, joiden läpi peitettava teräsnauha kulkee. Varsinainen peittautuminen tapahtuu, kun teräsnauha polarisoidaan katodielektroniparin kohdalla. Tällöin teräsnauha toimii anodina ja oksidikerros liukenee. Katodit ovat vuorotellen teräsnauhan kummallakin puolella, jolloin nauhan molemmat puolet tulevat peitatuksi. Oksidikerroksesta liuenneet metalli-ionit reagoivat edelleen hydroksideiksi ja saostuvat. Metallisakat laskeutuvat peittausaltaiden pohjalle, josta ne siirtyvät selkiytyssäiliöön. Selkiytyssäiliöön kertynyttä sakkaa poistetaan säännöllisin väliajoin neutralointilaitok-

selle. Kuvassa 3 on esitetty elektrolyyttipeittausaltaan yksinkertaistettu rakenne. Elektrolyyttipeittauksen jälkeen teräsnauhat huuhdellaan kuumalla vedellä ja harjataan. (1; 4, s. 14–15; 10, s. 13; 13, s. 10.)



KUVA 3. Elektrolyyttipeittausaltaan yksinkertaistettu rakenne (14)

Elektrolyyttipeittausliuoksena käytetään yleensä neutraalia elektrolyyttiä eli neolyyttiä. Tavanomaisin neolyytti on natriumsulfaatin vesiliuos, joka valmistetaan liuottamalla natriumsulfaattia veteen noin 150–220 grammaa litraa kohti. Elektrolyytti johtaa sitä paremmin sähköä, mitä korkeampi liuoksen suolapitoisuus on, mutta toisaalta siirtyvien kemikaalien määrä on suurempi. (4, s. 26; 6; 13, s. 10.)

Outokummun Tornion tehtaalla neutraalielektrolyyttipeittausliuosten natriumsulfaattipitoisuutta tutkitaan hehkutus- ja peittauslinjoilla päivittäin määrittämällä linjakohtaisesti neolyyttien tiheydet. Tulosten perusteella peittausliuoksiin tehdään tarvittavat kemikaalilisäykset. On osoitettu, että neolyytin natriumsulfaattipitoisuus on 150 g/l, kun liuoksen tiheys on 1,130 g/cm<sup>3</sup>. Kylmävalssaamo 1:n hehkutus- ja peittauslinjoilla HP1, HP3 ja HP4 neolyytin tavoitetiheys on 1,130

g/cm<sup>3</sup>. Kylmävalssaamo 1:n hehkutus- ja peittauslinjalla HP2 sekä kylmävalssaamo 2:n RAP5-linjalla neolyytin tavoitetiheys on 1,160 g/cm<sup>3</sup>, jolloin neolyytin tulisi vastaavasti sisältää noin 200 g/l natriumsulfaattia. (2; 15; 16; 17; 18.)

Neolyytin lämpötila on noin 60–70 °C ajo-olosuhteissa hehkutus- ja peittauslinjasta riippuen. Liuoksen pH-arvon tavoite on noin 6,0. pH-arvoa voidaan tarvittaessa säätää lisäämällä neolyyttiin natriumhydroksidia (NaOH) tai rikkihappoa (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). pH-arvolla 6,0 oksidikerroksesta liuenneet, saostuvat metallihydroksidit ovat helposti laskeutuvia ja suodatettavia. (1; 12, s. 42.)

Neolyytin käytön etuina ovat alhaiset käyttökustannukset ja perusmetallin vähäinen syöpyminen. Koska neolyytti regeneroituu prosessissa itsestään, se ei kulu reaktiossa. Ainoastaan poiskulkeutumistappiot on korvattava. Lisäksi menetelmän ympäristövaikutukset ovat pienemmät verrattuna sekahappopeittaukseen. Neolyyttipeittauksen haittana on oksidikerroksesta liukeneva kuudenarvoinen kromi (Cr<sup>6+</sup>), joka on ympäristölle vahingollinen. Kuudenarvoinen kromi täytyy pelkistää peittausliuoksesta erillisellä pelkistysprosessilla. (1; 6; 12, s. 46; 13, s. 10.)

### 3.2.2 Sekahappopeittaus

Sekahappopeittaus perustuu kemiallisiin reaktioihin, jotka liuottavat oksidikerrosta ja kromiköyhää vyöhykettä teräksen pinnalta. Sekahappopeittausliuoksena on yleisimmin käytössä fluorivetyhapon (HF) ja typpihapon (HNO<sub>3</sub>) seos. Outokummun Tornion tehtaalla käytetään kolmen hapon seosta, joka sisältää typpi- ja fluorivetyhapon lisäksi rikkihappoa (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Valmistettavasta teräslaadusta riippuu, kumpi kahden ja kolmen hapon peittausmenetelmistä on tehokkaampi. Sekahappopeittausmekanismi on melko monimutkainen liuoksen sisältämien useiden erilaisten kemiallisten komponenttien ja erityyppisten kemiallisten reaktioiden vuoksi. Peittausliuoksessa tapahtuu esimerkiksi liukenemis-, hajoamis-, hydrolyysi-, hapetus-pelkistys- ja kompleksinmuodostusreaktioita. (1; 4, s. 34; 6; 10, s. 13.)

Kahden hapon peittauksessa typpihappo toimii sekahappoliuoksessa voimakkaana hapettimena, joka kykenee sekä liuottamaan metalleja että passivoimaan

teräksen pintaa. Fluorivetyhappo reagoi liuenneiden metallien kanssa muodostaen kompleksina metallifluorideja. Metallien liuetessa tapahtuu lisäksi kaasun muodostusta, joka edesauttaa oksidikerroksen irtoamista. (6; 9, s. 16.)

Kolmen hapon peittäyksessä osa typpihaposta on korvattu rikkihapolla, joka toimii peittäusliuoksessa metallin liuottajana ja kompleksin muodostajana. Rikkihappo ei kykene passivoimaan teräksen pintaa typpihapon tavoin. Korvaamalla osa typpihaposta rikkihapolla vähennetään kuitenkin sekahappopeittauksen aiheuttamia typpipäästöjä vesistöön. Lisäksi rikkihapon kompleksina muodostamat metallisulfaatit ovat metallifluorideja liukoisempia. (6.)

Sekahappopeittauksen jälkeen teräsnauhojen pinnat pestään ja harjataan sekahappojäämistä sekä kuivataan puhaltamalla kuumaa ilmaa. Hehkutus- ja peittäuslinjan loppupäässä suoritetaan pinnantarkastus. Lopuksi toisiinsa hitsatut teräsnauhat leikataan irti ja kelataan uudelleen rulliksi. (1; 4, s. 13.)



## 4 TYÖSSÄ KÄYTETYT MENETELMÄT

Neutraalielektrolyyttipeittäusliuoksen lämpötilan vaikutusta liuoksen tiheyteen selvitettiin mittaamalla neolyttinäytteiden ominaispainot areometrillä eri lämpötiloissa. Työn tavoitteena oli muodostaa mittaustulosten perusteella ominaispainon kuvaaja lämpötilan funktiona, jolloin peittäusliuoksen tiheys saadaan verrannolliseksi huoneenlämpötilaolosuhteisiin.

Neolyytin natriumsulfaattipitoisuuden ja tiheyden suhdetta tutkittiin mittaamalla näytteiden sulfaattipitoisuudet nefelometrisesti. Sulfaattipitoisuuksien avulla voidaan laskennallisesti määrittää liuosten arvioidut natriumsulfaattipitoisuudet. Työn tarkoituksena oli tehdä linjakohtaiset kuvaajat neolyytin natriumsulfaattipitoisuuden ja tiheyden suhteesta.

### 4.1 Tiheyden määrittäminen areometrillä

Nesteen tiheys voidaan määrittää mittaamalla liuoksen ominaispainoa käyttäen mittalaitteena areometriä (kuva 4). Areometrissä on lasiputki, jonka sisässä on painona hauleja. Areometrin toiminta perustuu Arkhimedeen lakiin, jonka mukaan nesteeseen upotettuun kappaleeseen kohdistuu ylöspäin kohottava voima, niin sanottu noste. Noste on yhtä suuri kuin kappaleen syrjäyttämän nestemäärän paino. Arkhimedeen lakiin perustuen areometri asettuu kellumaan pystyasennossa sitä syvemmälle, mitä pienempi nesteen tiheys on. (19; 20.)



KUVA 4. Areometri (21, s. 2)

#### 4.2 Sulfaattipitoisuuden nefelometrinen määrittäminen

Sulfaattipitoisuuden nefelometrinen määrittäminen perustuu standardiin SFS 5738, jossa periaatteena on saostaa näytteen sulfaatti-ionit bariumkloridilla happamassa liuoksessa. Happamissa olosuhteissa sulfaatti-ionit reagoivat bariumionien kanssa muodostaen liukenemattomia yhdisteitä, jolloin liuos sameenee ja sen valonläpäisevyys heikkenee. Liuoksen sameus voidaan tällöin määrittää mittaamalla liuoksen optisia ominaisuuksia, kuten valonsirontaa. Valon sironnan mittaaminen eli nefelometria on suhteellisen herkkä ja toistettava menetelmä, joka soveltuu laajalle mittausalueelle. (22, s. 1; 23.)

Sameuden nefelometriseen mittaukseen käytetään sameusmittaria. Sameus määritetään vertaamalla näytteen ja standardin aiheuttaman valonsironnan voimakkuutta. Sameutta vastaava sulfaattipitoisuus saadaan vertaamalla tuloksia tunnettujen sulfaattiliuosten sameuteen kalibrointikuvaajan avulla. (22, s. 1; 23; 24, s. 1.)

Valonsirontaan vaikuttavat liuoksessa olevien hiukkasten lukumäärä, koko, muoto, väri ja taitekerroin. Menetelmä sopii parhaiten kirkkaille ja värittömille liuoksille. Voimakas väri absorboi valoa, jolloin sameusmittari antaa tulokseksi todellista pienempiä sameusarvoja. Lisäksi runsas määrä suspendoitunutta ai-

netta ja ilmakuplat aiheuttavat häiriöitä mittauksissa. Suspendoitunutta ainetta voidaan vähentää suodattamalla näytteet ennen määrittystä. Ilmakuplat saadaan poistettua näytteistä esimerkiksi ultraäänihauteessa. (22, s. 1; 23.)

#### **4.2.1 Hach 2100 AN IS -sameusmittari**

Outokummun Tornion tehtaalla Kemian analytiikan laboratoriossa on käytössä Hach 2100 AN IS -sameusmittari (kuva 5). Laitteen toiminta perustuu valonsironnan mittaukseen eli nefelometriaan. Valonlähteenä toimii volframilamppu. Sameusmittari ilmoittaa mitatun sameuden NTU (Nephelometric Turbidity Units) -yksikössä. Lisäksi laitteella voidaan määrittää muun muassa näytteen absorptanssi ja transmittanssi. (25, s. 5.)



*KUVA 5. Hach 2100 AN IS -sameusmittari (25, s. 1)*

Laitte käynnistetään 30–60 minuuttia ennen mittauksia. Mitattava näyte kaadetaan kyvetiin. Mahdollisimman oikeellisten ja toistettavien tulosten saamiseksi kyveti huuhdellaan muutaman kerran mitattavalla näyteliuoksella ennen varsinaisen näytteen lisäämistä. Kun näyte on kyvetissä, kyveti suljetaan korkilla. Kyvetin ulkopuoli pyyhitään nukkaamattomalla linssipaperilla sormenjälkien ja vesipisaroiden poistamiseksi ennen siirtämistä mittaukseen. Mittauksen aikana laitteen kansi pidetään suljettuna. Näytteen tulos luetaan näytöltä mittauksen päätyttyä. (25, s. 25–26.)

Sameusmittarin sisäinen kalibrointi tehdään formasiinistandardeilla, joiden pitoisuudet ovat 20, 100, 200, 400 ja 1000 NTU:ta. Standardit valmistetaan laimentamalla kaupallisesta formasiiniliuoksesta. Kalibrointi tarkistetaan säännöllisesti valmiilla 200 NTU-formasiinistandardilla. (24, s. 2.)

#### 4.2.2 Tulosten laskeminen

Neolyttinäytteiden sulfaattipitoisuuksien laskemiseen sovelletaan Kemian analytiikan laboratoriossa käytössä olevaa hehkutus- ja peittäuslinjojen sekahaponäytteiden rikkihappopitoisuuksien nefelometriseen määrittämiseen tarkoitettua kalibrointisuoraa. Kalibrointisuora oli valmistettu laimentamalla sulfaatin perusliuoksesta, jonka pitoisuus vastasi 1000 mg/l  $H_2SO_4$ , seuraavat laimennokset: 20 mg/l, 50 mg/l, 100 mg/l, 150 mg/l ja 250 mg/l. Laimennosten NTU-arvot oli mitattu sameusmittarilla ja tulosten perusteella piirretty rikkihappopitoisuuden kuvaaja NTU-arvon funktiona sekä lisätty kuvaajaan trendiviiva ja sen yhtälö. (24, s. 2.)

Neolyttinäytteiden mittauksissa saadut NTU-arvot voidaan muuttaa sulfaattipitoisuuksiksi kaavan 1 avulla (26). Kaavan 1 vakiokerroin saadaan edellä mainitun kuvaajan yhtälöstä. Sulfaattipitoisuudet voidaan edelleen laskea natriumsulfaattipitoisuuksiksi kaavalla 2.

KAAVA 1

$$SO_4(g/l) = \frac{NTU\text{-arvo} \times vakiokerroin}{1,02}$$

$$vakiokerroin = 0,2343$$

KAAVA 2

$$Na_2SO_4(g/l) = \frac{SO_4(g/l)}{\frac{M(SO_4)}{M(Na_2SO_4)}} \times 100$$

$$M(SO_4) = 96,06 \text{ (g/mol)}$$

$$M(Na_2SO_4) = 142,04 \text{ (g/mol)}$$

## 5 NEOLYYTTINÄYTTEIDEN TUTKIMINEN

Neolytytin lämpötilan ja tiheyden sekä natriumsulfaattipitoisuuden ja tiheyden suhteiden tutkimiseksi haettiin näytteitä Outokummun Tornion tehtaan kylmävalssaamo 1:n hehkutus- ja peittauslinjoilta sekä kylmävalssaamo 2:n RAP5-linjalta neutraalielektrolyyttipeittausliuoksista. Näytteiden ominaispainot mitattiin areometrillä eri lämpötiloissa ja liuosten sulfaattipitoisuudet määritettiin nefelometrisesti. Näytteiden lämpötilat olivat noin 50 astetta näytteenoton jälkeen. Jotta näytteiden ominaispainoa voitiin tutkia myös korkeammassa lämpötiloissa, osa näytteistä lämmitettiin uudelleen niiden jäähtyttyä.

### 5.1 Mittaussuunnitelma

Outokummun Tornion tehtailla kylmävalssaamo 1:llä sijaitsevat hehkutus- ja peittauslinjat HP1, HP2, HP3 ja HP4. Kylmävalssaamo 2:lla on käytössä RAP5-linja. Lämpötilan vaikutusta neutraalielektrolyyttipeittausliuoksen tiheyteen sekä tiheyden ja natriumsulfaattipitoisuuden suhdetta haluttiin tutkia linjakohtaisesti. Tavoitteena oli analysoida vähintään kolme rinnakkaista näytettä jokaiselta linjalta. Taulukossa 1 on esitetty mittaussuunnitelma viidelle viikolle. Mittaussuunnitelmasta nähdään eri linjojen näytteiden analysointiviikot.

TAULUKKO 1. Mittaussuunnitelma

| Määrytykset        | HP1     | HP2 | HP3 | HP4 | RAP5 |
|--------------------|---------|-----|-----|-----|------|
| lämpötila/tiheys   | (vk) 37 | 40  | 39  | 38  | 41   |
| sulfaattipitoisuus | 37      | 40  | 39  | 38  | 41   |

### 5.2 Näytteenotto

Neolytytti kiertää peittausprosessissa peittausaltaiden ja kierrätysäiliöiden välillä (4, s. 15). Mahdollisimman edustavien näytteiden saamiseksi näytteet otettiin

peittausprosessin aikana neolyytin kierrosta. HP4- ja RAP5-linjoilla on käytössä kaksi neolyytin kiertoa, joten näytteet otettiin niistä molemmista. Näytteenotto-paikat olivat samat kuin hehkutus- ja peittauslinjojen päivittäisten tiheysnäytteiden ottamiseen käytetyt paikat lukuun ottamatta RAP5-linjaa, jossa on käytössä automaattinen tiheyden mittausta.

Näytteenottoon varustauduttiin asianmukaisin suojaruuvarein. Ennen näytteenottoa ilmoitettiin valvomoon ja samalla tarkistettiin tietokoneilta neolyytin hetkinen lämpötila. Näytteenottopaikalla peittausliuoksen annettiin valua venttiiliin kautta hetken aikaa ennen varsinaista näytteenottoa, jotta näyte vastaisi mahdollisimman hyvin kierrossa ollutta peittausliuosta. Tämän jälkeen näytettä otettiin noin 500 ml muoviseen näytepulloon.

### **5.3 Ominaispainon mittausta eri lämpötiloissa**

Näytteenoton jälkeen näytettä kaadettiin 250 ml mittalasiin. Näytteen lämpötila mitattiin lämpömittarilla ja ominaispaino areometrillä. Areometri upotettiin mittalasisissa olevaan nesteeseen ja ominaispaino luettiin arvioimalla nesteen pinnan taso areometrin mitta-asteikolta. Lämpötilan mittausta tehtiin varovasti näytteen pintaosasta sekoittamatta liuosta. Tulokset merkittiin ylös. Mittaukset toistettiin mahdollisuuksien mukaan muutaman kerran paikanpäällä kylmävalssaamalla, minkä jälkeen näyte kaadettiin takaisin näytepulloon. RAP5-linjalla näytteen ominaispainon mittaukseen ei ollut sopivaa paikkaa, joten ainoastaan näytteen lämpötila saatiin määritettyä heti näytteenoton jälkeen suorittamalla mittausta suoraan näytepullosta. Kylmävalssaamolta siirryttiin laboratorioon jatkamaan työn suoritusta.

Laboratoriossa näyte kaadettiin jälleen mittalasiin. Näytteen lämpötilan ja ominaispainon mittauksia jatkettiin, kunnes näyte oli jäähtynyt huoneenlämpöiseksi. Osa näytteistä analysoitiin toistamiseen. Jäähtynyt näyte kaadettiin dekantterilasiin ja lämmitettiin uudelleen noin 70-asteiseksi keitinlevyllä. Lämpötilan ja ominaispainon muutoksia seurattiin kuten edellä, kunnes näyte oli huoneenlämpöistä.

#### 5.4 Sulfaattipitoisuuden mittaaminen

Sulfaattipitoisuuden mittauksissa käytettiin samoja näytteitä kuin lämpötilan ja tiheyden määrittämisissä. Ennen varsinaista sulfaattimäärittystä näytteet suodatettiin kaksinkertaisen sininauhapaperin läpi sekä esikäsiteltiin kuudenarvoisen kromi-ionin pelkistämiseksi. Esikäsitely suoritettiin mittaamalla 1 ml suodatettua näytettä, 5 ml väkevää suolahappoa (HCl) ja 1 ml vetyperoksidia (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sekä 10 ml deionisoitua vettä dekantterilasiin. Liuosta keitettiin, kunnes vetyperoksidi oli haihtunut. Jäähdytynyt liuos laimennettiin deionisoidulla vedellä 1000 ml:ksi mittapullossa.

Esikäsitelyn jälkeen 50 ml laimennettua näytettä mitattiin mittalasin tarkkuudella 100 ml:n dekantterilasiin. 2,5 ml stabilisaattoriliuosta pipetoitiin näytteeseen ja liuosta sekoitettiin vakionopeudella magneettisekoittajalla. Sekoituksen aikana noin 100 mg bariumkloridia lisättiin liuokseen. Lisäyksen jälkeen sekoitusta jatkettiin vakionopeudella 60 sekuntia. Dekantterilasi nostettiin magneettisekoittajalta ja liuoksen annettiin seistä 4 minuuttia. Ennen mittausta liuosta sekoitettiin vielä muutaman sekunnin ajan magneettisekoittajalla. Lopuksi dekantterilasin sisältö kaadettiin varovasti kyvetiin.

Sameusmittari kytkettiin päälle hyvissä ajoin ennen mittauksia, laitteen annettiin tasaantua ja tehdä automaattinollaus ilmaa vasten. Tämän jälkeen kyveti siirrettiin sameusmittariin mittaukseen ja tulos luettiin näytöltä. Sameusmittari antoi näytteelle NTU-arvon, jota vastaava sulfaattipitoisuus laskettiin kalibrointikäyrän avulla.

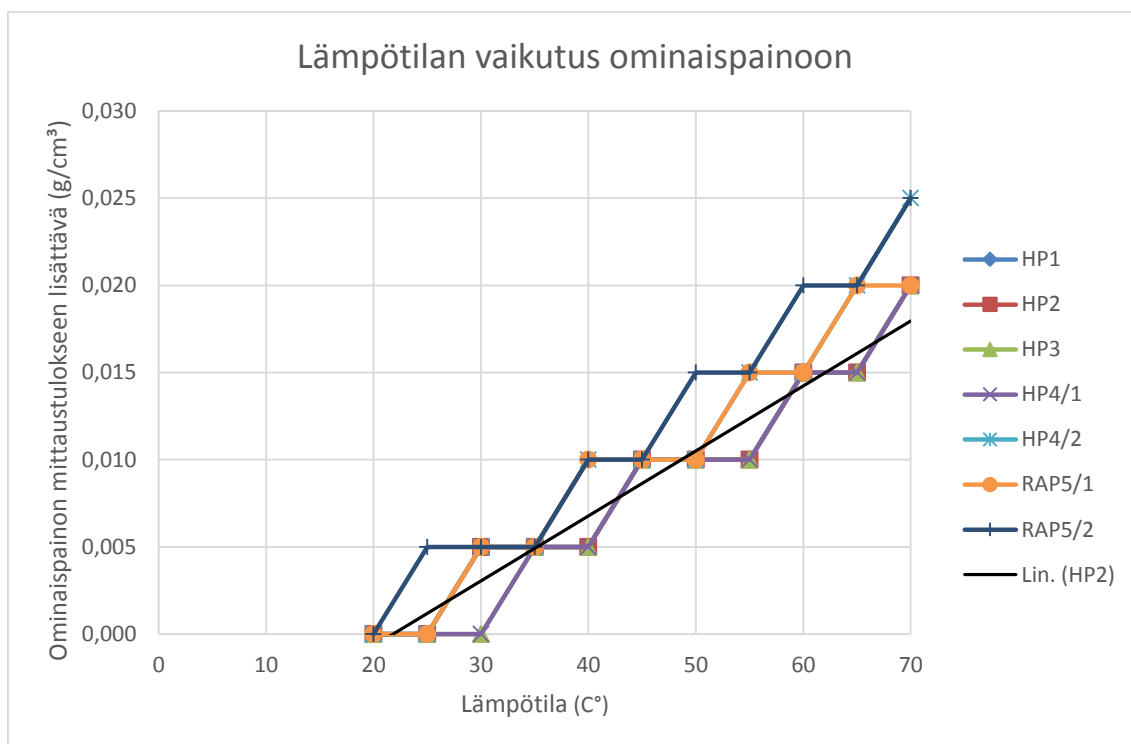
## 6 TULOKSET

Neolyttinäytteitä haettiin yhteensä 27 kappaletta mittaussuunnitelmaa mukailleen kylmävalssaamo 1:n hehkutus- ja peittauslinjoilta HP1, HP2, HP3 ja HP4 sekä kylmävalssaamo 2:n RAP5-linjalta. Jokaiselta linjalta oli vähintään kolme näytettä, joista ainakin kaksi käsiteltiin uudelleen lämmittämällä. Tulokset koottiin taulukoiksi, joiden perusteella piirrettiin kuvaajat lämpötilan vaikutuksesta neolyttin ominaispainoon sekä peittausliuoksen natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhteesta. Linjojen yksittäiset mittaustulokset ovat liitteissä 1, 2, 3, 4 ja 5.

### 6.1 Lämpötilan vaikutus neolyttin tiheyteen

Lämpötilan vaikutusta neolyttin tiheyteen tutkittiin linjakohtaisesti mittaamalla neolyttinäytteiden ominaispainot. Kuvaan 6 on koottu kaikkien linjojen mittaustulokset yhteen kaavioon sekä HP2-linjan tulosten perusteella piirretty suunta- viiva. Lämpölaajenemisen ja natriumsulfaatin kiteytymisen vuoksi näytteistä mitatut ominaispainot olivat sitä pienempiä, mitä lämpimämpiä liuokset olivat. Kaaviosta nähdään, että esimerkiksi HP3-linjalla peittausliuoksen lämpötilan ollessa 60 astetta ominaispainon mittaustulokseen on lisättävä  $0,015 \text{ g/cm}^3$ , jos näytteen tiheys määritetään heti näytteenoton jälkeen. Tällöin tuloksena saatu ominaispaino vastaisi huoneenlämpöisestä näytteestä mitattua ominaispainoa.

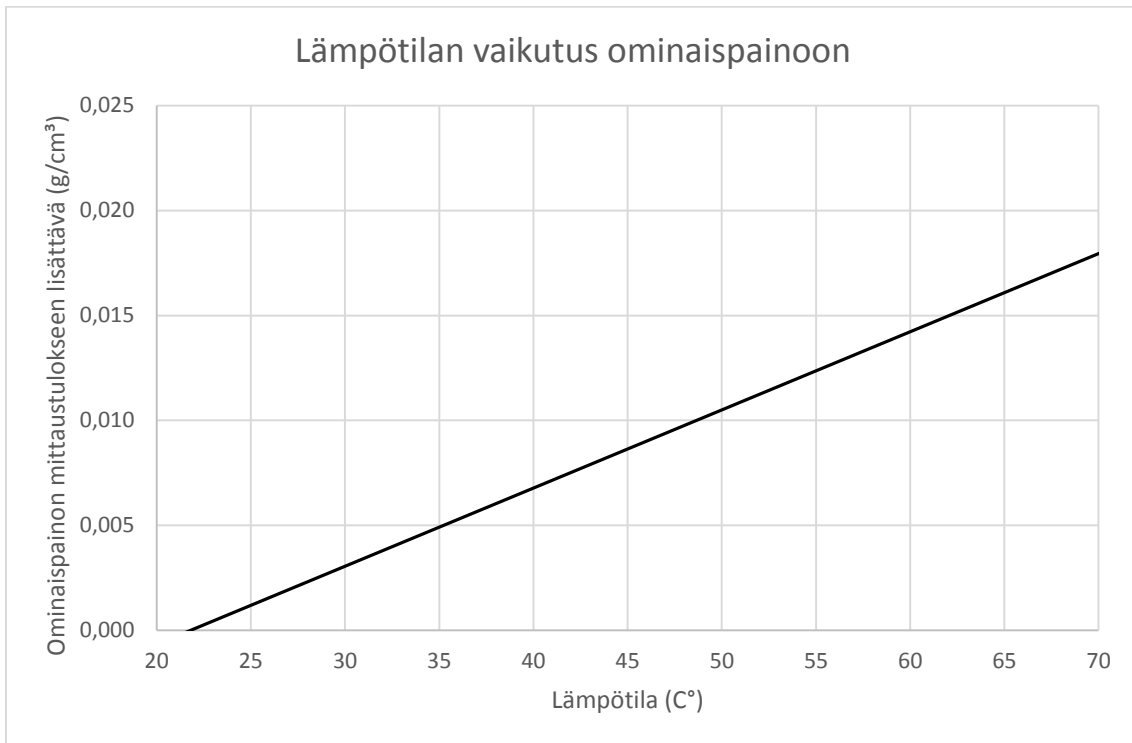




*KUVA 6. Lämpötilan vaikutus ominaispainoon eri linjoilla*

Ominaispainon perusteella neutraalielektrolyyttipeittausliuokseen tehdään tarvittavat kemikaalilisäykset. Esimerkiksi HP3-linjalla 0,015 g/cm<sup>3</sup> ero mittaustuloksissa vastaa noin 1500 kg:n heittoa lisättävän natriumsulfaatin määrässä. Peittauksen ohjeen mukaan ominaispaino tulee mitata huoneenlämpötilaan jäähdytetystä näytteestä. (16.) Kuvaajan avulla ominaispainon mittaus voidaan kuitenkin suorittaa heti näytteenoton jälkeen liuoksen ollessa vielä lämmintä.

HP1-, HP2- ja HP3-linjojen mittaustulokset olivat samankaltaiset. Tulokset vastasivat hyvin myös HP4- ja RAP5-linjojen näytteistä tehtyjä mittauksia. Linjojen väliset tulokset vaihtelivat enimmillään vain noin viiden asteen verran. Vaihtelu voitaneen selittää mittaolosuhteiden ja näytteiden sakan määrän muutoksilla. Tuloksien yhdenmukaisuuden perusteella piirrettiin HP2-linjan tuloksista suuntaviiva, jonka voidaan todeta vastaavan kaikkien linjojen tuloksia. Suuntaviiva on piirretty sekä kuvan 6 kaavioon mittaustulosten ohelle että kuvan 7 kaavioon yksinään.



*KUVA 7. Lämpötilan vaikutus ominaispainoon, yksinkertaistettu kuvaaja*

Neolyytin valvomosta tarkistettu lämpötila ja heti näytteenoton jälkeen näyttees-  
tä lämpömittarilla mitattu lämpötila poikkesivat toisistaan noin 5–15 astetta.  
HP4-linjalla poikkeama oli jopa 25 astetta. Valvomoista tarkistetut sekä näytteis-  
tä mitatut lämpötilat on esitetty linjoittain HP1-linjaa lukuun ottamatta taulukossa  
2. Näytteiden lämpötiloihin ovat voineet vaikuttaa hehkutus- ja peittäuslinjojen  
prosessien lämmönvaihtimet, näytteenottoaikat ja näytteenottolinjojen pituu-  
det. Lisäksi huoneenlämpöisten astioiden käytön huomattiin alentavan tutkitta-  
vien näytteiden lämpötilaa.

*TAULUKKO 2. Valvomoista tarkistetut ja näytteistä mitatut lämpötilat linjoittain*

| <b>HP2</b>                                    |                                |
|---|--------------------------------|
| <i>Valvomon lämpötila (säiliö/allas) (C°)</i> | <i>Näytteen lämpötila (C°)</i> |
| <i>67/61</i>                                  | <i>48</i>                      |
| <i>64/60</i>                                  | <i>52</i>                      |
| <i>66/48</i>                                  | <i>52</i>                      |

|                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| <b>HP3</b>              |                         |
| Valvomon lämpötila (C°) | Näytteen lämpötila (C°) |
| 55                      | 51                      |
| 55                      | 51                      |
| <b>HP4/1</b>            |                         |
| Valvomon lämpötila (C°) | Näytteen lämpötila (C°) |
| 71                      | 48                      |
| 63                      | 49                      |
| 66                      | 55                      |
| <b>HP4/2</b>            |                         |
| Valvomon lämpötila (C°) | Näytteen lämpötila (C°) |
| 58                      | 45                      |
| 66                      | 51                      |
| 73                      | 47                      |
| <b>RAP5/1</b>           |                         |
| Valvomon lämpötila (C°) | Näytteen lämpötila (C°) |
| 70                      | 65                      |
| 70                      | 64                      |
| <b>RAP5/2</b>           |                         |
| Valvomon lämpötila (C°) | Näytteen lämpötila (C°) |
| 65                      | 63                      |
| 70                      | 65                      |

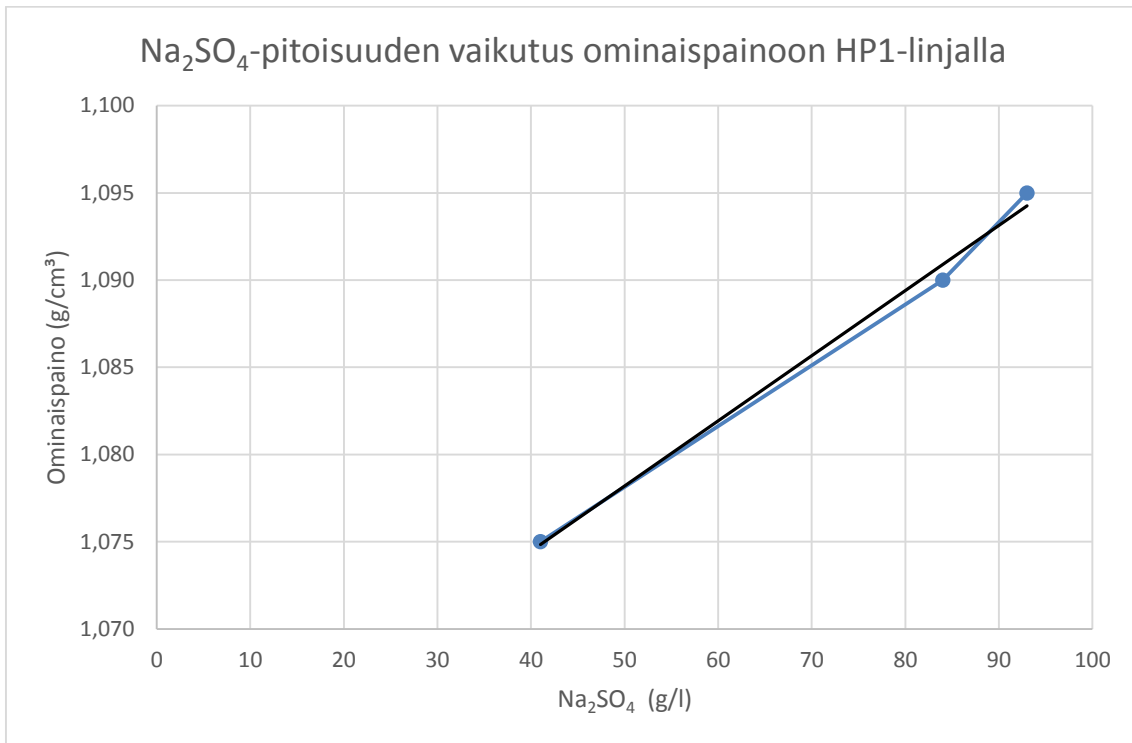
## 6.2 Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde

Neolyttinäytteiden sulfaattipitoisuuksien perusteella laskettiin näytteiden arvioi-  
dut natriumsulfaattipitoisuudet. Vertaamalla saatuja tuloksia näytteiden omi-

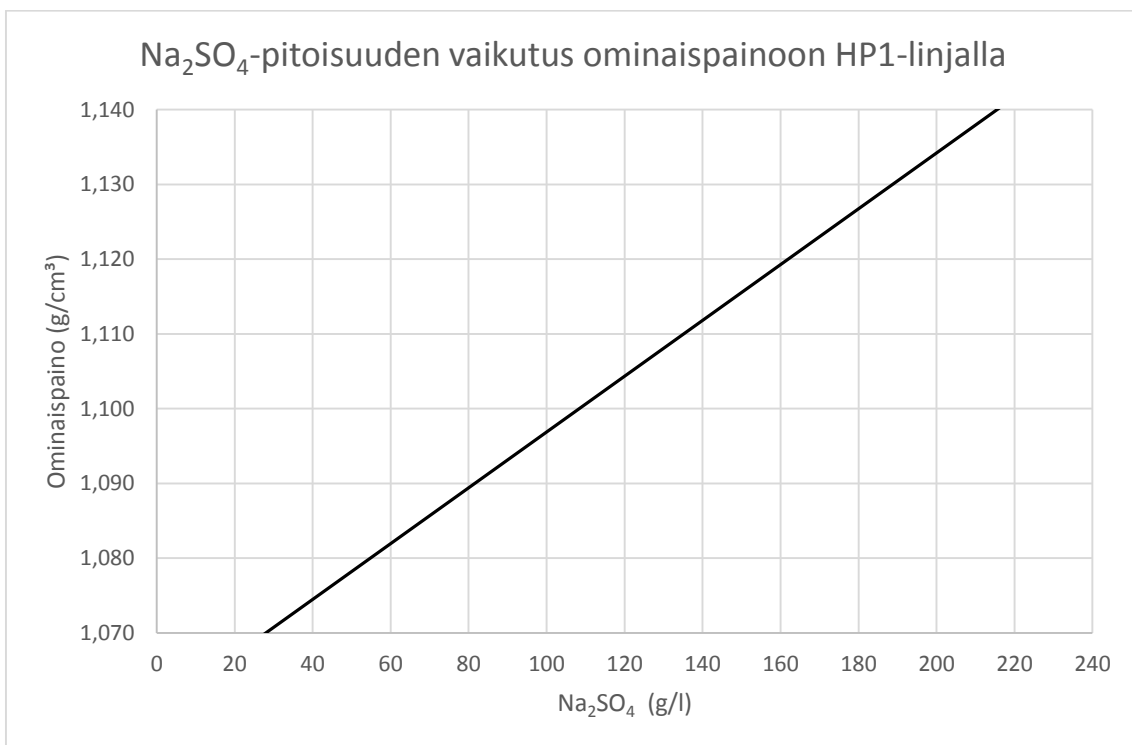
naispainoihin muodostettiin linjakohtaiset kuvaajat natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhteesta.

HP1-linjan mittaustulokset sekä tulosten perusteella piirretty suuntaviiva on esitetty kuvan 8 kaaviossa. Kaaviosta nähdään, että HP1-linjan näytteistä mitattiin ominaispainoksi enimmillään  $1,095 \text{ g/cm}^3$ , jolloin liuoksen natriumsulfaattipitoisuus oli  $93 \text{ g/l}$ . HP1-linjalla neolyytin tavoiteominaispaino on  $1,130 \text{ g/cm}^3$  ja -pitoisuus  $150 \text{ g/l}$ . Kylmävalssaamo 1:n hehkutus- ja peittäuslinjojen neolyytinäytteiden ominaispainot ja natriumsulfaattipitoisuudet olivat yleisesti tavoitearvoja matalampia. Neolyytin matalan natriumsulfaattipitoisuuden seurauksena peittäusliuos johtaa huonommin sähköä, mikä voi heikentää peittäustulosta. HP-linjoilla on iltavuoron tehtävänä lisätä neolyyttiin natriumsulfaattia ominaispainon ollessa tavoitearvoa alhaisempi. Näytteet otettiin aamupäivällä ennen mahdollisia iltapäivän lisäyksiä, mikä voi olla yksi syy, miksi natriumsulfaattipitoisuudet ja ominaispainot olivat alakanttiin.

Kuvan 9 kaaviossa HP1-linjan tulosten perusteella piirrettyä suuntaviivaa on jatkettu linjan tavoiteominaispainoon  $1,130 \text{ g/cm}^3$ . Kuvajaan mukaan HP1-linjan peittäusliuoksen natriumsulfaattipitoisuus on tuolloin noin  $190 \text{ g/l}$ , joka on huomattavasti enemmän kuin linjan tavoitepitoisuus. Kaavion perusteella vaikuttaa, että neolyytin natriumsulfaattipitoisuus on oletettua korkeampi matalammissa ominaispainoissa. Täytyy kuitenkin ottaa huomioon, että mittaustulosten pitoisuudet olivat matalia ja kuvaaja voi vääristyä, kun sitä jatketaan mitattujen pisteiden yli.



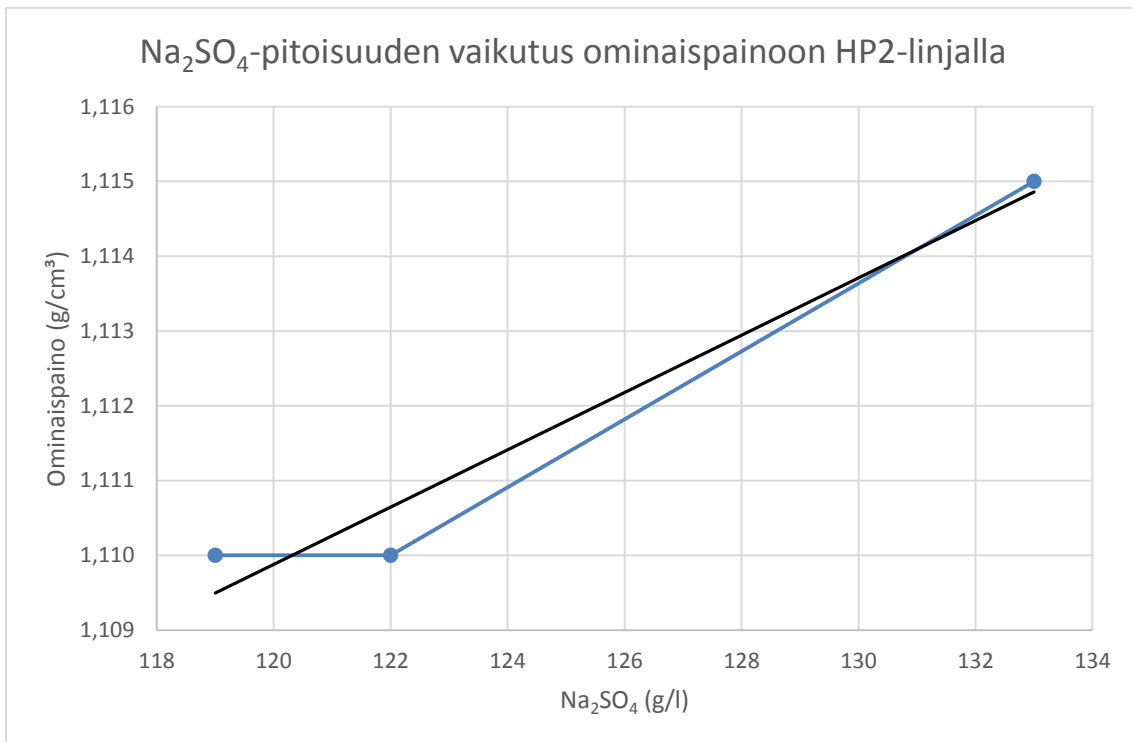
KUVA 8. Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde HP1-linjalla



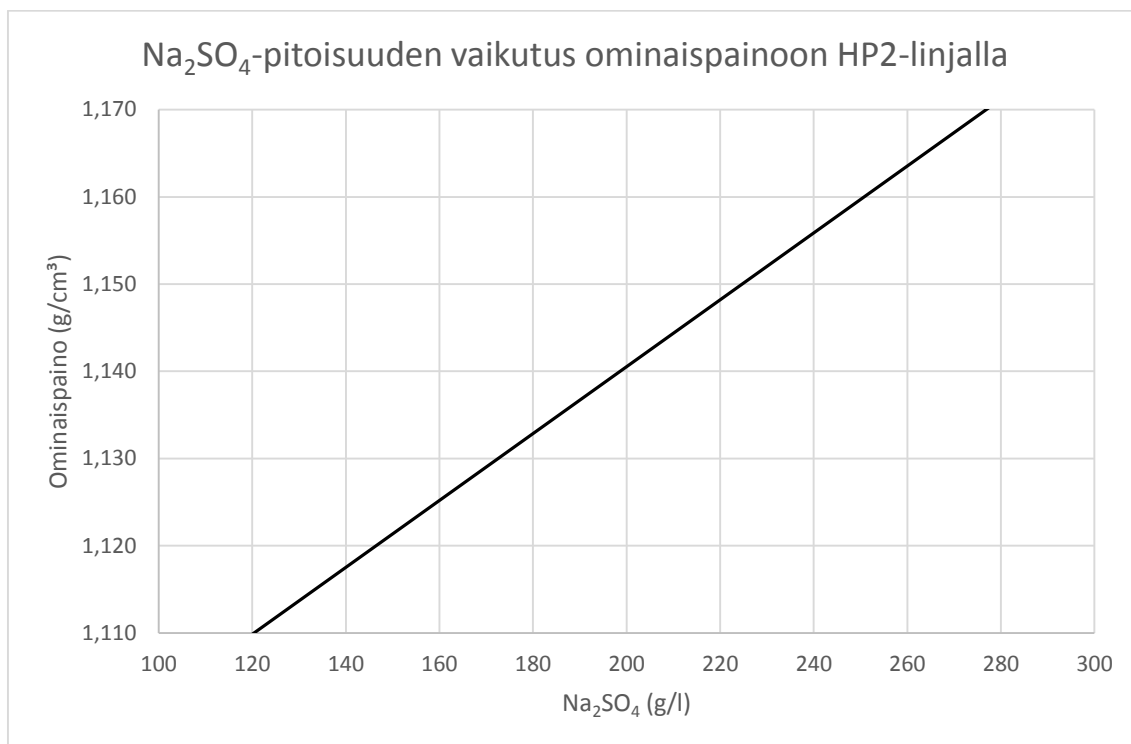
KUVA 9. Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde HP1-linjalla, laajennettu mittakaava

HP2-linjan mittauksista saadut tulokset on esitetty kuvan 10 kaaviossa. Lisäksi kaavioon on piirretty tulosten perusteella suuntaviiva. Mittaukset suoritettiin peräkkäisinä päivinä. Kahtena ensimmäisenä päivänä neolyttinäytteiden natriumsulfaattipitoisuudet ja ominaispainot olivat lähes samat, sillä mittausten välissä linjalla ei ollut tehty kemikaalilisäyksiä peittausliuokseen. Pienet eroavaisuudet tuloksissa voitaneen selittää mittaolosuhteiden vaihtelulla sekä menetelmien mittausepävarmuuksilla.

Kuvan 11 kaaviossa HP2-linjan mittaustulosten perusteella piirrettyä suuntaviivaa on jatkettu linjan tavoiteominaispainoon  $1,160 \text{ g/cm}^3$ . Kaavion mukaan ominaispainon ollessa  $1,160 \text{ g/cm}^3$  peittausliuoksen natriumsulfaattipitoisuus on noin  $250 \text{ g/l}$ , joka on HP1-linjan tavoin merkittävästi enemmän kuin linjan tavoitepitoisuus. HP2-linjan tavoitepitoisuus on  $200 \text{ g/l}$ . HP2-linjalla tutkittu pitoisuusalue oli suppea tulosten samankaltaisuuden vuoksi, mikä voi vaikuttaa muodostetun kuvaajan luotettavuuteen.



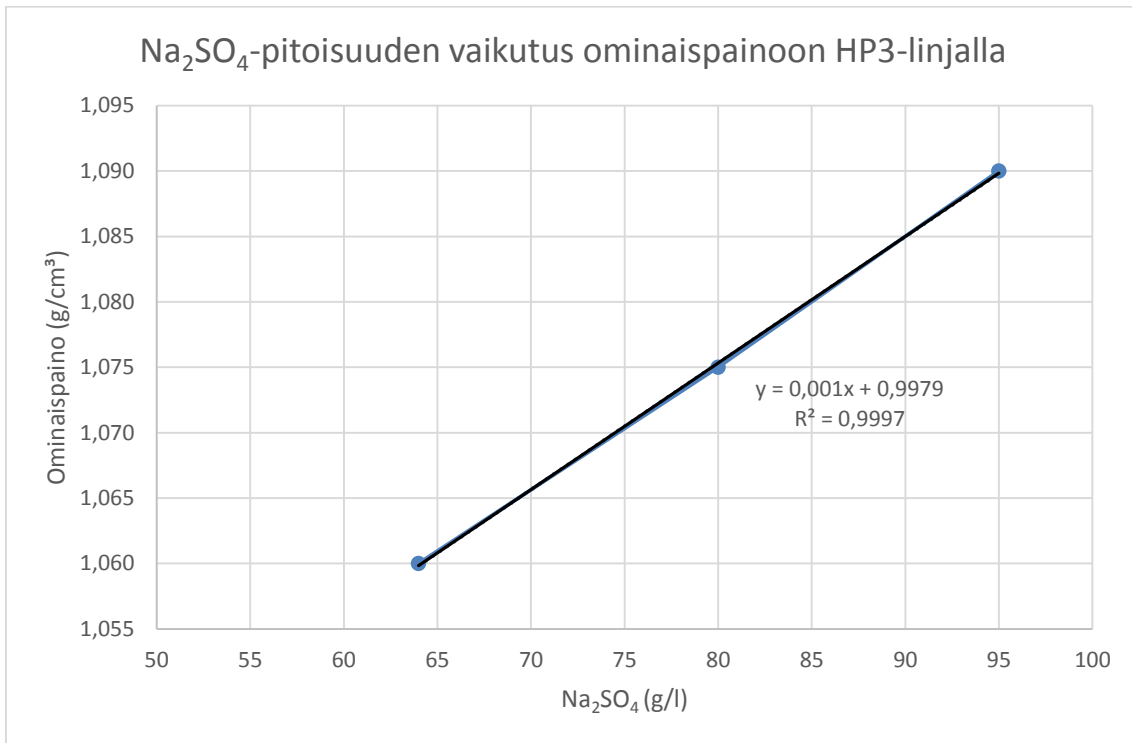
KUVA 10. Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde HP2-linjalla



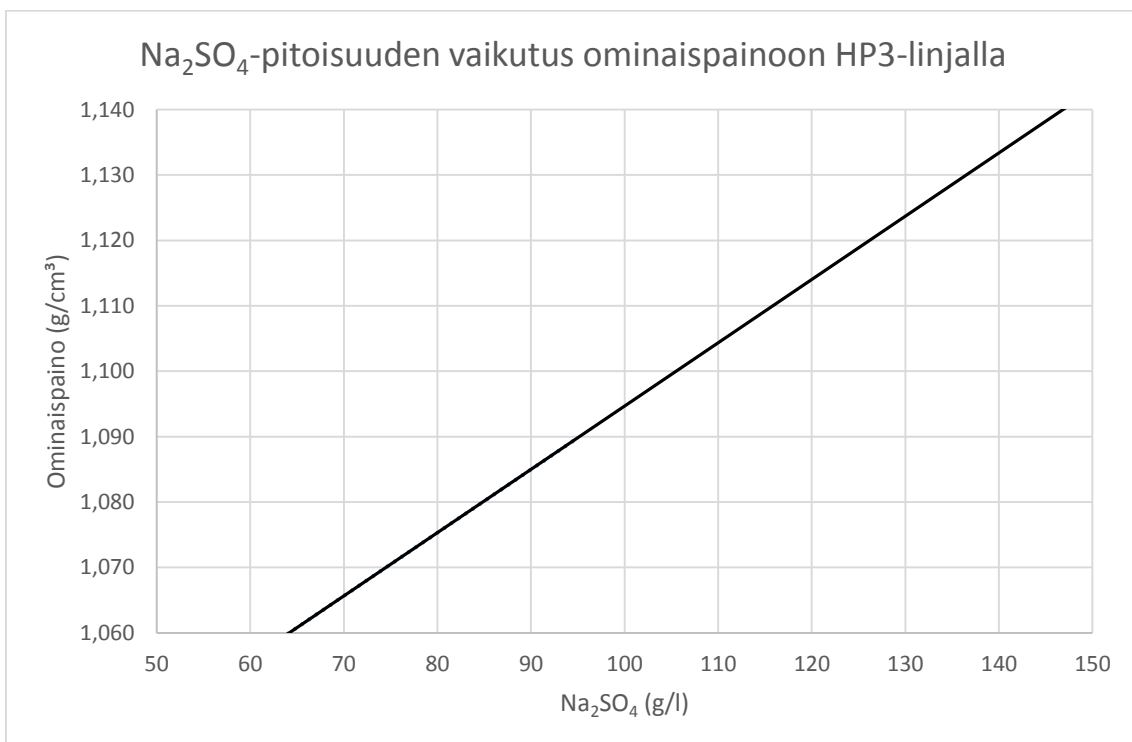
*KUVA 11. Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde HP2-linjalla, laajennettu mittakaava*

Kuten HP1- ja HP2-linjojen myös HP3-linjalta mitattujen neolyyttinäytteiden ominaispainot ja natriumsulfaattipitoisuudet olivat matalia verrattuna linjan tavoitearvoihin. HP3-linjan tulosten perusteella muodostettu kuvaaja sekä suuntaviiva on esitetty kuvan 12 kaaviossa. Kaaviosta nähdään, että eri pitoisten näytteiden ominaispainot vastasivat kuitenkin hyvin toisiaan, sillä suuntaviivan korrelaatiokertoimen arvo on lähellä yhtä.

HP3-linjalla peittausliuoksen natriumsulfaattipitoisuus jäi hieman alle tavoitearvon, kun mittaustulosten perusteella piirrettyä suuntaviivaa jatkettiin tavoiteominaispainoon 1,130 g/cm<sup>3</sup>. Kuvan 13 kaavion mukaan ominaispainon ollessa 1,130 g/cm<sup>3</sup> neolyytin natriumsulfaattipitoisuus on noin 135 g/l. HP3-linjan natriumsulfaattipitoisuuden tavoite on 150 g/l. Tässä yhteydessä HP3-linjan tulokset poikkesivat HP1- ja HP2-linjojen tuloksista.



**KUVA 12.** *Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde HP3-linjalla*



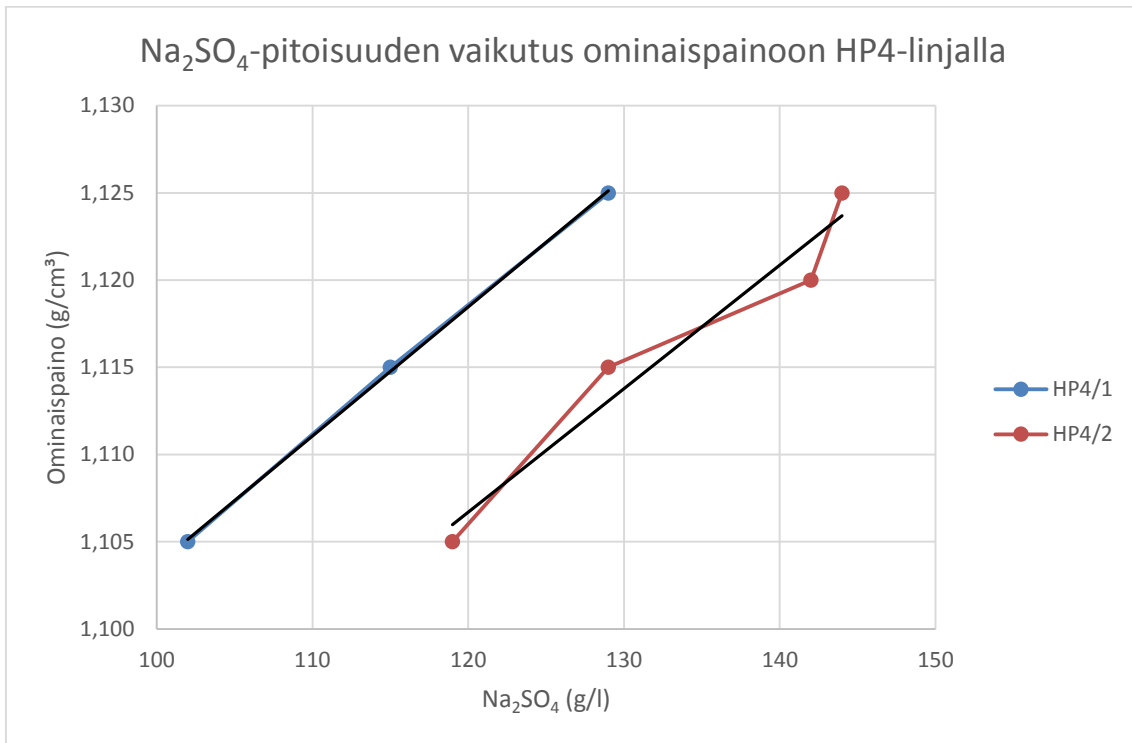
**KUVA 13.** *Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde HP3-linjalla, laajennettu mittakaava*



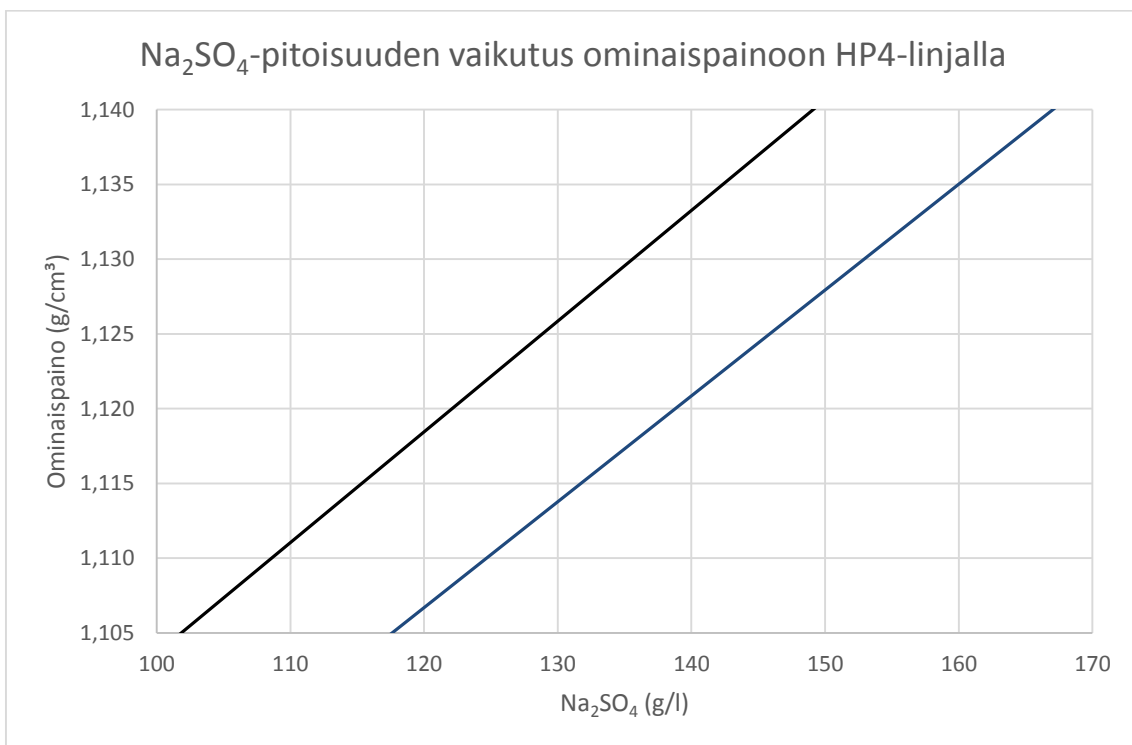
Kylmävalssaamo 1:n hehkutus- ja peittäuslinjoista HP4-linjan mittaustuloksien ominaispainot ja natriumsulfaattipitoisuudet olivat lähimpinä tavoitearvoja. HP4-linjalla on käytössä kaksi neutraalielektrolyyttipeittäusliuoksen kiertoa. Kuten kuvan 14 kaaviosta nähdään, eri kierroista otettujen näytteiden tulokset poikkesivat toisistaan jonkin verran. Kaaviossa on mittaustulosten lisäksi esitetty molempien kiertojen tuloksista piirretyt suuntaviivat.

Teräsnauhat kulkevat HP4/1-kierron läpi ennen HP4/2-kiertoa. HP4/1-kierrosta otetut näytteet sisälsivät enemmän sakkaa ja olivat väriltään tummempia. Ilmeisesti tästä johtuen HP4/1-kierrossa neolyytin natriumsulfaattipitoisuudet olivat matalammat verrattuna HP4/2-kiertoon liuosten ominaispainojen ollessa samat.

Kuvan 15 kaaviossa mittaustulosten perusteella piirretty HP4/1-kierron suuntaviiva on merkitty mustalla ja HP4/2-kierron suuntaviiva sinisellä värillä. Suuntaviivoja on jatkettu HP4-linjan neolyytin tavoiteominaispainoon  $1,130 \text{ g/cm}^3$ . Kaaviosta nähdään, että tavoiteominaispainossa HP4/1-kierron natriumsulfaattipitoisuus on noin  $135 \text{ g/l}$  ja HP4/2-kierron vähän yli  $150 \text{ g/l}$ . Molempien kiertojen pitoisuudet ovat lähellä HP4-linjan natriumsulfaattipitoisuuden tavoitetta  $150 \text{ g/l}$ . Tuloksia voidaan pitää paikkansapitävinä, sillä näytteistä mitattiin arvot tavoitearvojen lähetyviltä.



**KUVA 14.** Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde HP4-linjalla

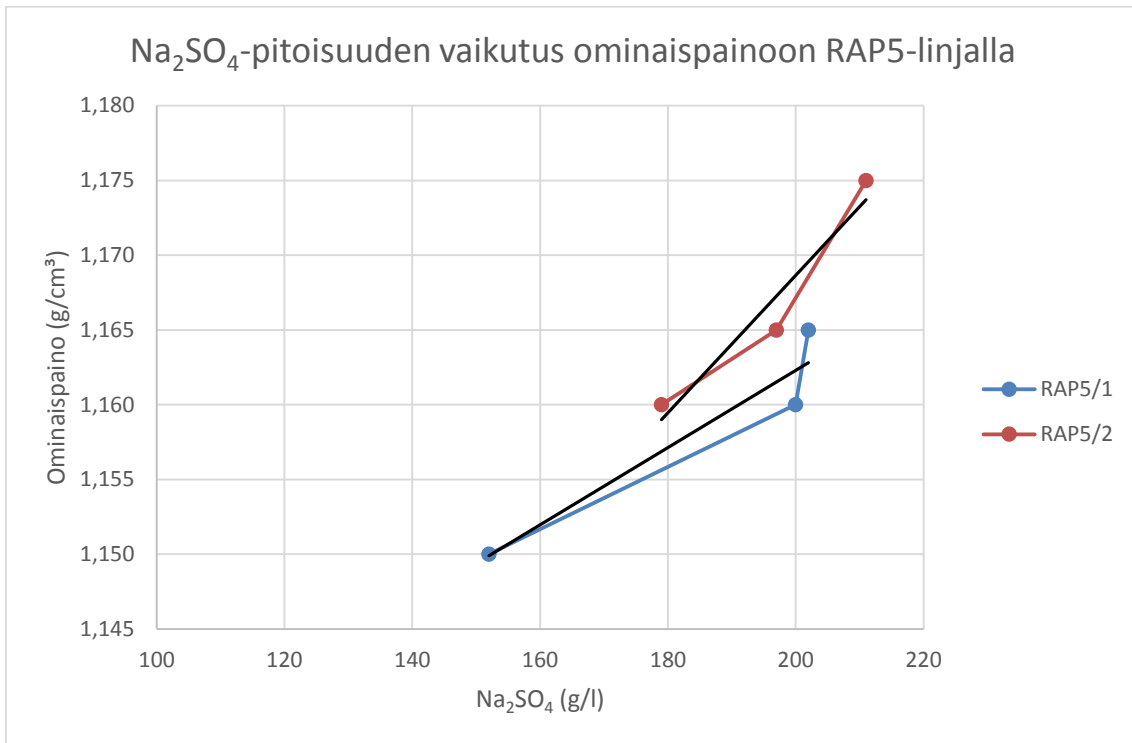


**KUVA 15.** Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde HP4-linjalla, laajennettu mittakaava

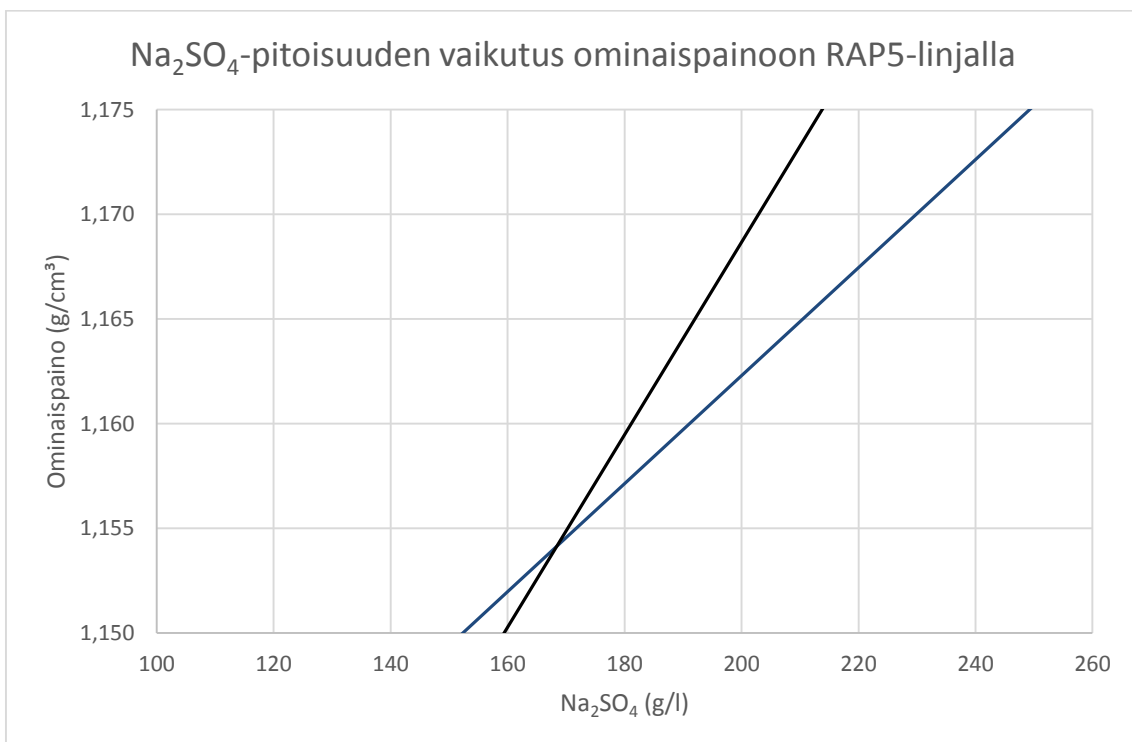
Kylmävalssaamo 2:n RAP5-linjalla on HP4-linjan tavoin käytössä kaksi neolyytin kiertoa. Kylmävalssaamo 1:n hehkutus- ja peittauslinjoista poiketen RAP5-linjalla neutraalielektrolyyttipeittausliuoksen tiheys mitataan kahden tunnin välein automaattisella järjestelmällä, joka tekee myös tarvittaessa natriumsulfaattilisäykset peittausliuoksiin. RAP5-linjan tavoiteominaispaino on  $1,160 \text{ g/cm}^3$  ja -pitoisuus  $200 \text{ g/l}$ . Käytössä oleva järjestelmä vaikuttaa toimivalta, sillä RAP5-linjan mittaustulokset olivat lähellä tavoitearvoja, kuten kuvan 16 kaaviosta nähdään.

Viimeisillä mittauskerroilla peittausliuoksista oli mitattu korkeat pH-arvot. Liuosten pH-arvoa säädetään emäksisemmäksi lisäämällä natriumhydroksidia (NaOH). Korkeissa pH-arvoissa peittausliuoksessa muodostuu runsaasti muun muassa rautahydroksideja ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), jolloin liuos sakenee ja sen väri tummuu. Lisäksi emäksisissä olosuhteissa peittausliuoksesta saostuu sulfaatteja, jolloin liuoksen vapaan sulfaatin määrä vähenee. Peittausliuoksen ominaispaino voi tällöin olla korkea, mutta natriumsulfaattipitoisuus on oletettua matalampi.

Kuvan 17 kaaviossa RAP5-linjan RAP5/1-kierron suuntaviivaa on merkitty sinisellä ja RAP5/2-kierron mustalla värillä. Kaavion mukaan RAP5-linjan tavoiteominaispainossa  $1,160 \text{ g/cm}^3$  neolyytin natriumsulfaattipitoisuus RAP5/1-kierrossa on  $190 \text{ g/l}$  ja RAP5/2-kierrossa  $180 \text{ g/l}$ . Pitoisuudet ovat hieman alle RAP5-linjan tavoitearvon  $200 \text{ g/l}$ . Viimeisillä mittauskerroilla mitatut matalammat natriumsulfaattipitoisuudet, liuosten korkeasta pH-arvosta johtuen, näyttäisivät kuitenkin vääristävän suuntaviivoja jonkin verran ja todellisuudessa pitoisuudet olisivat lähempänä tavoitearvoa.

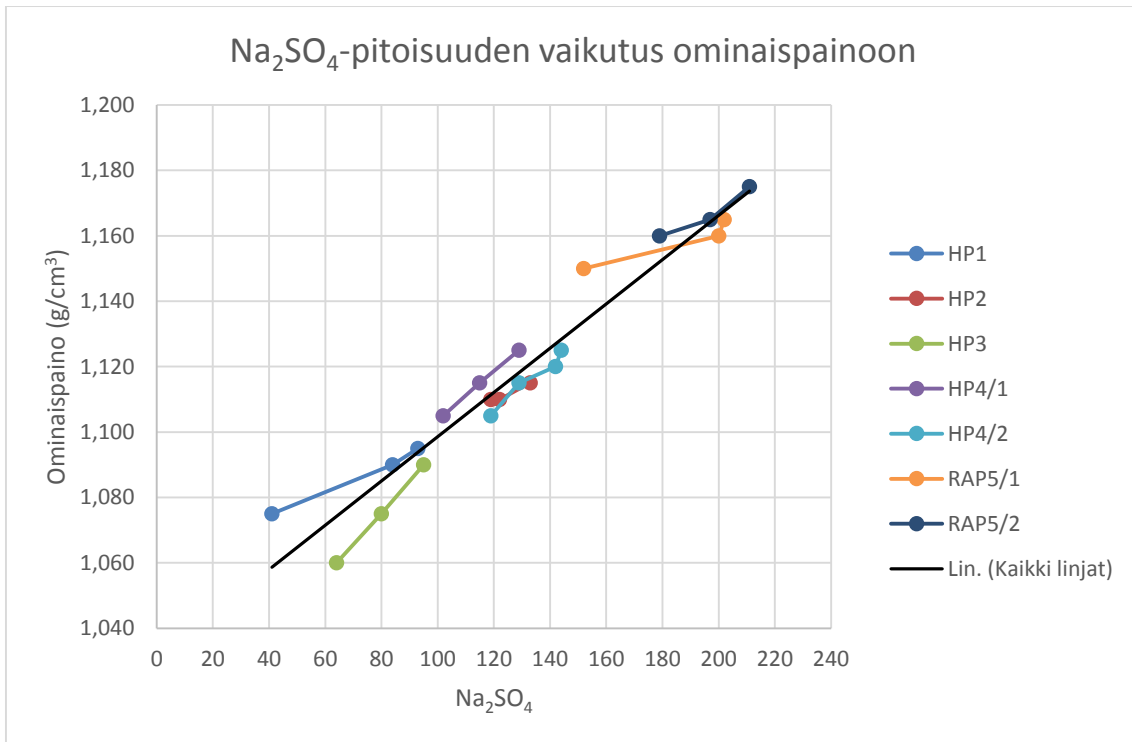


KUVA 16. Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde RAP5-linjalla

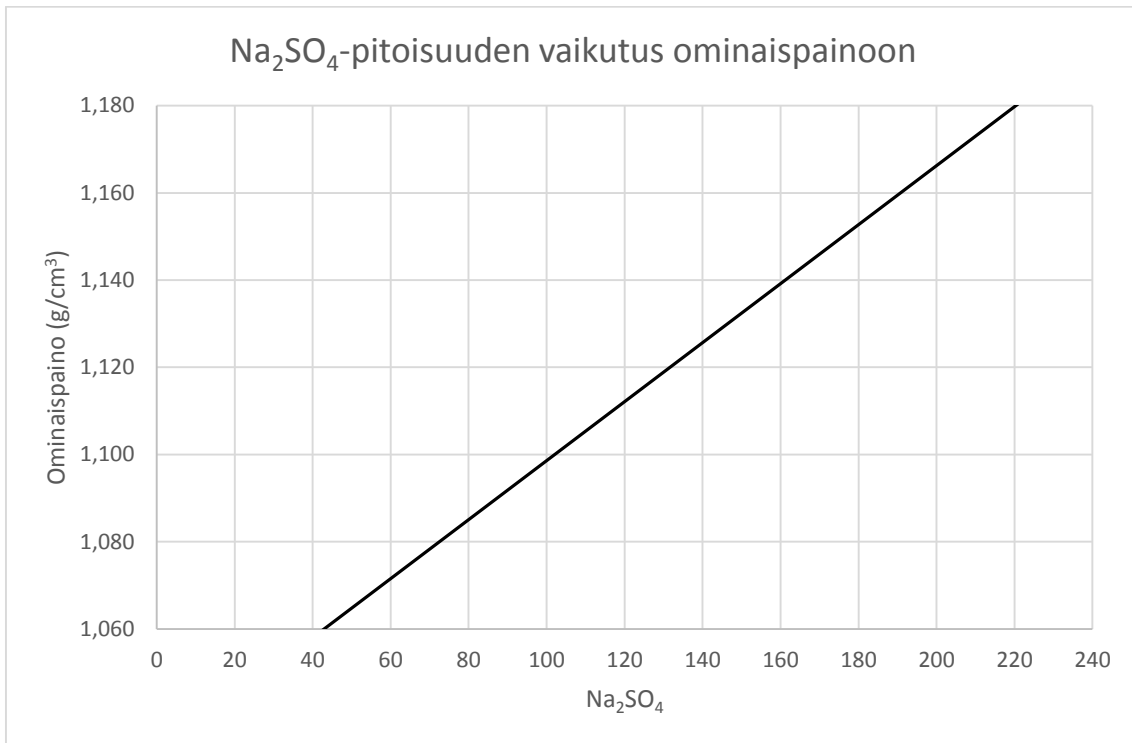


KUVA 17. Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde RAP5-linjalla, laajennettu mittakaava

Sekä kylmävalssaamo 1 happo- ja peittäuslinjojen että kylmävalssaamo 2 RAP5-linjan tulokset on koottu kuvan 18 kaavioon. Lisäksi kaavioon on tulosten perusteella piirretty suuntaviiva. Kaaviosta nähdään, että tutkittujen näytteiden ominaispainoina ja natriumsulfaattipitoisuuksissa oli huomattavaa vaihtelua eri linjojen välillä. Kuvan 19 kaaviossa on vielä tulosten havainnollistamiseksi esitetty kuvan 18 kaavion suuntaviiva yksinään.



KUVA 18. Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde eri linjoilla



*KUVA 19. Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhde, yksinkertaistettu kuvaaja*

## 7 YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli määrittää hehkutus- ja peittauslinjojen neutraalielektrolyyttipeittausliuosten tiheys eri lämpötiloissa ja mittaustulosten perusteella muodostaa kuvaaja lämpötilan vaikutuksesta neolyytin ominaispainoon. Kuvaajan avulla peittausliuoksen ominaispaino saataisiin verrannolliseksi huoneenlämpötilaolosuhteisiin. Lisäksi työn tavoitteena oli muodostaa linjakohtaiset kuvaajat peittausliuoksen natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhteesta.

Tarkasteltaessa lämpötilan vaikutusta näytteiden ominaispainoon huomattiin, että korkeammissa lämpötiloissa näytteiden ominaispainot olivat matalampia liuosten lämpölaajenemisen ja natriumsulfaatin kiteytymisen vuoksi. Erot huoneenlämpöisten ja lämpimien näytteiden mittaustuloksissa olivat merkittäviä peittausliuokseen tehtävien kemikaalilisäysten kannalta.

Lämpötilan ja ominaispainon suhdetta tutkittiin linjakohtaisesti. Linjojen välisissä tuloksissa havaittiin kuitenkin vain muutaman asteen poikkeamia, jotka voitaneen selittää mittausolosuhteiden vaihtelulla. Mittaustulosten samankaltaisuuden perusteella linjakohtaiset tulokset yhdistettiin ja muodostettiin tavoitteiden mukaisesti kuvaaja, jonka avulla työn tuloksia voidaan myöhemmin hyödyntää hehkutus- ja peittauslinjojen päivittäisissä mittauksissa.

Mittausten ohessa havaittiin, että valvomoista tarkistettuja ja näytteistä heti näytteenoton jälkeen mitatut lämpötilat poikkesivat toisistaan jonkin verran. Peittaus-tuloksen kannalta on tärkeää, että lämpötila pysyy vakiona koko peittausprosessin ajan. Lämpötilan vaikutuksesta neutraalielektrolyyttipeittausprosessiin olisi kannattavaa tehdä jatkotutkimuksia.

Neolyytin natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhdetta tutkittiin myös linjakohtaisesti. Kylmävalssaamo 1:n hehkutus- ja peittauslinjojen natriumsulfaattipitoisuuksien ja ominaispainojen havaittiin vaihtelevan huomattavasti linjoittain. Lisäksi mittaustulokset olivat lähes poikkeuksetta tavoitearvoja matalampia. Matalan natriumsulfaattipitoisuuden seurauksena neolyytti johtaa huommin sähköä, jolloin peittausprosessiin on käytettävä enemmän energiaa toivotun peittaus-tuloksen saavuttamiseksi.

Kylmävalssaamo 1:stä poiketen kylmävalssaamo 2 RAP5-linjan tulokset olivat lähellä linjan tavoitearvoja. RAP5-linjalla on käytössä automaattinen ominaispainon mittaus ja natriumsulfaatin lisäysprosessi, joka vaikutti tulosten perusteella toimivalta järjestelmältä. Natriumsulfaattipitoisuuden ja ominaispainon suhteesta muodostettuja kuvaajia on tarkoitus käyttää myöhemmässä tutkimus- ja kehitystyössä.



## 8 LÄHTEET

1. Kylmävalssaamo - käsittelylinjat. 2009. PowerPoint-diasarja. Outokumpu.
2. HP1 peittauksen ohje. 2014. OSTo Quality Handbook. Outokumpu.
3. Outokumpu – global leader in stainless steel. 2014. Outokumpu. Saatavissa: <http://www.outokumpu.com/en/company/Pages/default.aspx>. Hakupäivä: 10.10.2014.
4. Rauhala, Elina 2012. Ruostumattomien terästen peittäus ja peittaukseen vaikuttavia tekijöitä: Eräiden stabiloivien seosaineiden vaikutus ferriittisten terästen peittaukseen. Pro gradu -tutkielma. Oulu: Oulun yliopisto, Kemian laitos.
5. Stainless steel – superior lifecycle properties. 2014. Outokumpu. Saatavissa: <http://www.outokumpu.com/en/stainless-steel/Pages/default.aspx>. Hakupäivä: 10.10.2014.
6. Vanhamaa, Tarja 2014. Ruostumattomien terästen peittäus. PowerPoint-diasarja. Outokumpu.
7. Tornion tehtaas. 2014. PowerPoint-diasarja. Outokumpu.
8. Nro 83/12/1. 2012. Lupapäätös. Pohjois-Suomen aluehallintavirasto.
9. Viinikangas, Teemu 2010. Kirjallisuusselvitys kromin esiintymisestä ja käyttäytymisestä sekä kokeellinen tarkastelu kuudenarvoisen kromin esiintymisestä kylmävalssaamon prosessiliuoksissa. Outokumpu.
10. Talvensaari, Harri 2009. Regenerointilaitos 3:n kapasiteettitarkastelu ja haihdutusprosessin optimointi. Diplomityö. Oulu: Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto.
11. Ruoppa, Raimo 1995. Runsasseosteisten austeniittisten ja ferriittis-austeniittisten ruostumattomien terästen elpyminen ja metallien välisten faasien erkautuminen sekä peitattavuus. Diplomityö. Oulu: Oulun yliopisto.

12. Hänninen, Hannu 1971. Kirjallisuustutkimus ruostumattoman teräksen eri peittäusprosesseista. Helsinki.
13. Manninen, Rauni 1991. Jätteiden vähentäminen metallialalla. Osa 3. Peittäus. Pori: Terveystieteiden Kustannus Oy.
14. Henriot, D. 1996. Surface Treatments for Stainless Steel State of the Art: Developments and Trends. Office for Official Publication of the European Communities.
15. HP2 peittauksen ohje. 2014. OSTo Quality Handbook. Outokumpu.
16. HP3 peittauksen ohje. 2014. OSTo Quality Handbook. Outokumpu.
17. HP4 peittauksen ohje. 2014. OSTo Quality Handbook. Outokumpu.
18. RAP5 peittauksen ohje. 2014. OSTo Quality Handbook. Outokumpu.
19. Ominaispainon mittaaminen. 2014. OSTo Quality Handbook. Outokumpu.
20. Dynamiikan peruslaki. 2001. Etälukio. Saatavissa:  
<http://www02.oph.fi/etalukio/opiskelumodulit/fysiikka/kurssi1/index.html>. Hakupäivä: 24.10.2014.
21. Rakeisuusmääritys, hydrometrikoe. 2002. Päällystealan neuvottelukunta. Saatavissa: [pank.fi/file/367/231\\_pank2103.pdf](http://pank.fi/file/367/231_pank2103.pdf). Hakupäivä: 24.10.2014.
22. SFS 5738. 1992. Veden sulfaatin määritys. Nefelometrinen menetelmä. Suomen standardisoimisliitto SFS.
23. Veden sameuden nefelometrinen määritys. Opetushallitus. Saatavissa:  
[http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit\\_veden\\_sameuden\\_nefelometrinen\\_maaritys.html](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_veden_sameuden_nefelometrinen_maaritys.html). Hakupäivä: 27.10.2014.
24. Rikkihappopitoisuuden nefelometrinen määritys hapoista Hach 2100 AN IS -laitteella. 2012. OSTo Quality Handbook. Outokumpu.

25. 2100 AN IS User Manual. 2014. Hach Lange. Saatavissa:  
<http://www.hach.com/2100an-is-laboratory-turbidimeter-iso-230-vac/product?id=7640450975>. Hakupäivä: 27.10.2014.

26. SO<sub>4</sub> Määrittäminen EPA näytteestä. Työohje. Outokumpu.

**HP1-linjan mittaustulokset**

Näytteenotto 11.9.2014 klo 10.00

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 50             | 1,07                        |
| 36             | 1,07                        |
| 32             | 1,075                       |
| 27             | 1,075                       |
| 23             | 1,075                       |
| 21             | 1,075                       |

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 41 g/l |
|---------------------------------|--------|

Näytteenotto 22.9.2014 klo 10.00

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 51             | 1,080                       |
| 48             | 1,080                       |
| 46             | 1,080                       |
| 43             | 1,080                       |
| 37             | 1,085                       |
| 33             | 1,085                       |
| 30             | 1,085                       |
| 28             | 1,085                       |
| 26             | 1,090                       |
| 25             | 1,090                       |
| 21             | 1,090                       |

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 84 g/l |
|---------------------------------|--------|

Näytteenotto 24.9.2014 klo 10.00

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 53             | 1,085                       |
| 50             | 1,085                       |
| 48             | 1,085                       |

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 70             | 1,075                       |
| 65             | 1,080                       |
| 60             | 1,080                       |

|    |       |    |       |
|----|-------|----|-------|
| 45 | 1,085 | 55 | 1,085 |
| 40 | 1,090 | 50 | 1,085 |
| 35 | 1,090 | 45 | 1,090 |
| 33 | 1,090 | 40 | 1,090 |
| 30 | 1,090 | 35 | 1,090 |
| 27 | 1,095 | 30 | 1,095 |
| 25 | 1,095 | 25 | 1,095 |
| 21 | 1,095 | 20 | 1,095 |

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 93 g/l |
|---------------------------------|--------|

Näytteenotto 13.10.2014 klo 10.30

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|
| 55                | 1,065                          |
| 53                | 1,065                          |
| 50                | 1,070                          |
| 40                | 1,070                          |
| 35                | 1,075                          |
| 30                | 1,075                          |
| 25                | 1,080                          |
| 20                | 1,080                          |

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|
| 70                | 1,060                          |
| 65                | 1,065                          |
| 60                | 1,065                          |
| 55                | 1,070                          |
| 50                | 1,070                          |
| 45                | 1,070                          |
| 40                | 1,075                          |
| 35                | 1,075                          |
| 30                | 1,080                          |
| 25                | 1,080                          |
| 20                | 1,080                          |

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 84 g/l |
|---------------------------------|--------|

**HP2-linjan mittaustulokset**

Näytteenotto 29.9.2014 klo 10.00

Valvomon lämpötila: 67/61 C° (säiliö/allas)

Näytteenoton jälkeen: Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) | Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|
| 48             | 1,100                       | 70             | 1,090                       |
| 37             | 1,105                       | 65             | 1,090                       |
| 35             | 1,105                       | 60             | 1,095                       |
| 30             | 1,105                       | 55             | 1,095                       |
| 25             | 1,110                       | 50             | 1,095                       |
| 20             | 1,110                       | 45             | 1,100                       |
|                |                             | 40             | 1,100                       |
|                |                             | 35             | 1,105                       |
|                |                             | 30             | 1,105                       |
|                |                             | 25             | 1,105                       |
|                |                             | 20             | 1,110                       |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 119 g/l |
|---------------------------------|---------|

Näytteenotto 30.9.2014 klo 10.05

Valvomon lämpötila: 64/60 C° (säiliö/allas)

Näytteenoton jälkeen: Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) | Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|
| 52             | 1,105                       | 70             | 1,095                       |
| 40             | 1,110                       | 65             | 1,100                       |
| 35             | 1,110                       | 60             | 1,100                       |
| 30             | 1,110                       | 55             | 1,105                       |
| 25             | 1,115                       | 50             | 1,105                       |
| 20             | 1,115                       | 45             | 1,110                       |
|                |                             | 40             | 1,110                       |
|                |                             | 35             | 1,110                       |
|                |                             | 30             | 1,115                       |
|                |                             | 25             | 1,115                       |
|                |                             | 20             | 1,115                       |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 133 g/l |
|---------------------------------|---------|

Näytteenotto 1.10.2014 klo 10.00

Valvomon lämpötila: 66/48 C° (säiliö/allas)

Näytteenoton jälkeen: Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| 52                | 1,095                          | 70                | 1,090                          |
| 41                | 1,100                          | 65                | 1,095                          |
| 37                | 1,105                          | 60                | 1,095                          |
| 35                | 1,105                          | 55                | 1,100                          |
| 30                | 1,105                          | 50                | 1,100                          |
| 25                | 1,110                          | 45                | 1,105                          |
| 20                | 1,110                          | 40                | 1,105                          |
|                   |                                | 35                | 1,105                          |
|                   |                                | 30                | 1,110                          |
|                   |                                | 25                | 1,110                          |
|                   |                                | 20                | 1,110                          |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 122 g/l |
|---------------------------------|---------|

**HP3-linjan mittaustulokset**

Näytteenotto 18.9.2014 klo 10.00

Näytteenoton jälkeen:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|
| 49                | 1,050                          |
| 44                | 1,050                          |
| 42                | 1,055                          |
| 41                | 1,055                          |
| 39                | 1,055                          |
| 37                | 1,055                          |
| 34                | 1,055                          |
| 30                | 1,055                          |
| 27                | 1,060                          |
| 25                | 1,060                          |
| 21                | 1,060                          |

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 64 g/l |
|---------------------------------|--------|

Näytteenotto 19.9.2014 klo 10.00

Näytteenoton jälkeen:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|
| 49                | 1,070                          |
| 41                | 1,070                          |
| 37                | 1,070                          |
| 36                | 1,075                          |
| 34                | 1,075                          |
| 32                | 1,075                          |
| 30                | 1,075                          |
| 28                | 1,075                          |
| 26                | 1,075                          |
| 24                | 1,075                          |
| 21                | 1,075                          |

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 80 g/l |
|---------------------------------|--------|

Näytteenotto 25.9.2014 klo 10.00



Valvomon lämpötila: 55 C°

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 51             | 1,080                       |
| 40             | 1,085                       |
| 35             | 1,085                       |
| 30             | 1,090                       |
| 25             | 1,090                       |
| 20             | 1,090                       |

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 70             | 1,070                       |
| 65             | 1,075                       |
| 60             | 1,075                       |
| 55             | 1,075                       |
| 50             | 1,080                       |
| 45             | 1,080                       |
| 40             | 1,085                       |
| 35             | 1,085                       |
| 30             | 1,090                       |
| 25             | 1,090                       |
| 20             | 1,090                       |

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 91 g/l |
|---------------------------------|--------|

Näytteenotto 16.10.2014 klo 9.45

Valvomon lämpötila: 55 C°

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 51             | 1,080                       |
| 40             | 1,085                       |
| 35             | 1,085                       |
| 30             | 1,085                       |
| 25             | 1,090                       |
| 20             | 1,090                       |

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 70             | 1,070                       |
| 65             | 1,075                       |
| 60             | 1,075                       |
| 55             | 1,080                       |
| 50             | 1,080                       |
| 45             | 1,080                       |
| 40             | 1,085                       |
| 35             | 1,085                       |
| 30             | 1,090                       |
| 25             | 1,090                       |
| 20             | 1,090                       |

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 95 g/l |
|---------------------------------|--------|

**HP4-linjan mittaustulokset**

Näytteenotto 15.9.2014 klo 10.00

HP4/1

Näytteenoton jälkeen:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|
| 46                | 1,100                          |
| 44                | 1,100                          |
| 42                | 1,100                          |
| 40                | 1,100                          |
| 32                | 1,105                          |
| 30                | 1,105                          |
| 28                | 1,105                          |
| 25                | 1,105                          |
| 21                | 1,105                          |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 102 g/l |
|---------------------------------|---------|

HP4/2

Näytteenoton jälkeen:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|
| 32                | 1,100                          |
| 27                | 1,105                          |
| 26                | 1,105                          |
| 25                | 1,105                          |
| 24                | 1,105                          |
| 21                | 1,105                          |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 119 g/l |
|---------------------------------|---------|

Näytteenotto 16.9.2014 klo 10.00

HP4/1

Näytteenoton jälkeen:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|
| 44                | 1,115                          |
| 42                | 1,115                          |

|    |       |
|----|-------|
| 40 | 1,115 |
| 33 | 1,120 |
| 30 | 1,120 |
| 29 | 1,120 |
| 26 | 1,120 |
| 24 | 1,125 |
| 21 | 1,125 |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 129 g/l |
|---------------------------------|---------|

HP4/2

Näytteenoton jälkeen:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|
| 44                | 1,120                          |
| 42                | 1,120                          |
| 40                | 1,120                          |
| 34                | 1,125                          |
| 30                | 1,125                          |
| 29                | 1,125                          |
| 27                | 1,125                          |
| 25                | 1,125                          |
| 21                | 1,125                          |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 144 g/l |
|---------------------------------|---------|

Näytteenotto 23.9.2014 klo 10.00

HP4/1

Valvomon lämpötila: 71 C°

Näytteenoton jälkeen:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|
| 48                | 1,105                          |
| 43                | 1,105                          |
| 41                | 1,110                          |
| 39                | 1,110                          |
| 32                | 1,110                          |
| 30                | 1,110                          |
| 29                | 1,115                          |
| 27                | 1,115                          |

|    |       |
|----|-------|
| 25 | 1,115 |
| 21 | 1,115 |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 115 g/l |
|---------------------------------|---------|

HP4/2

Valvomon lämpötila: 58 C°

Näytteenoton jälkeen:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|
| 45                | 1,105                          |
| 43                | 1,105                          |
| 40                | 1,105                          |
| 38                | 1,105                          |
| 33                | 1,110                          |
| 31                | 1,110                          |
| 29                | 1,110                          |
| 27                | 1,110                          |
| 25                | 1,110                          |
| 21                | 1,115                          |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 128 g/l |
|---------------------------------|---------|

Näytteenotto 2.10.2014 klo 10.00

HP4/1

Valvomon lämpötila: 63 C°

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| 49                | 1,105                          | 70                | 1,095                          |
| 38                | 1,110                          | 65                | 1,100                          |
| 35                | 1,110                          | 60                | 1,100                          |
| 30                | 1,115                          | 55                | 1,105                          |
| 25                | 1,115                          | 50                | 1,105                          |
| 20                | 1,115                          | 45                | 1,110                          |
|                   |                                | 40                | 1,110                          |
|                   |                                | 35                | 1,110                          |
|                   |                                | 30                | 1,115                          |
|                   |                                | 25                | 1,115                          |

|    |       |
|----|-------|
| 20 | 1,115 |
|----|-------|

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 118 g/l |
|---------------------------------|---------|

HP4/2

Valvomon lämpötila: 66 C°

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 51             | 1,105                       |
| 40             | 1,110                       |
| 35             | 1,110                       |
| 32             | 1,115                       |
| 30             | 1,115                       |
| 25             | 1,115                       |
| 20             | 1,120                       |

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 70             | 1,095                       |
| 65             | 1,100                       |
| 60             | 1,105                       |
| 55             | 1,105                       |
| 50             | 1,110                       |
| 45             | 1,110                       |
| 40             | 1,110                       |
| 35             | 1,115                       |
| 30             | 1,115                       |
| 25             | 1,120                       |
| 20             | 1,120                       |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 142 g/l |
|---------------------------------|---------|

Näytteenotto 15.10.2014 klo 10.00

HP4/1

Valvomon lämpötila: 66 C°

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 55             | 1,095                       |
| 43             | 1,095                       |
| 40             | 1,100                       |
| 35             | 1,100                       |
| 30             | 1,100                       |
| 25             | 1,105                       |
| 20             | 1,105                       |

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 70             | 1,085                       |
| 65             | 1,085                       |
| 60             | 1,090                       |
| 55             | 1,090                       |
| 50             | 1,095                       |
| 45             | 1,095                       |
| 40             | 1,100                       |
| 35             | 1,100                       |
| 30             | 1,105                       |
| 25             | 1,105                       |

|    |       |
|----|-------|
| 20 | 1,105 |
|----|-------|

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 109 g/l |
|---------------------------------|---------|

HP4/2

Valvomon lämpötila: 73 C°

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|
| 47,0              | 1,100                          |
| 39,0              | 1,105                          |
| 35,0              | 1,110                          |
| 30,0              | 1,110                          |
| 25,0              | 1,110                          |
| 20,0              | 1,110                          |

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|
| 70                | 1,090                          |
| 65                | 1,095                          |
| 60                | 1,095                          |
| 55                | 1,100                          |
| 50                | 1,100                          |
| 45                | 1,105                          |
| 40                | 1,105                          |
| 35                | 1,110                          |
| 30                | 1,110                          |
| 25                | 1,110                          |
| 20                | 1,115                          |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 129 g/l |
|---------------------------------|---------|

**RAP5-linjan mittaustulokset**

Näytteenotto 6.10.2014 klo 10.15

RAP5/1

Valvomon lämpötila: 69 C°

Valvomon tiheys: 1,157 g/cm<sup>3</sup>

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 46             | 1,155                       |
| 40             | 1,155                       |
| 35             | 1,155                       |
| 30             | 1,160                       |
| 25             | 1,160                       |
| 20             | 1,165                       |

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 70             | 1,145                       |
| 65             | 1,145                       |
| 60             | 1,150                       |
| 55             | 1,150                       |
| 50             | 1,155                       |
| 45             | 1,155                       |
| 40             | 1,155                       |
| 35             | 1,160                       |
| 30             | 1,160                       |
| 25             | 1,165                       |
| 20             | 1,165                       |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 202 g/l |
|---------------------------------|---------|

RAP5/2

Valvomon lämpötila: 64 C°

Valvomon tiheys: 1,174 g/cm<sup>3</sup>

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 45,0           | 1,165                       |
| 40,0           | 1,165                       |
| 35,0           | 1,170                       |
| 30,0           | 1,170                       |
| 25,0           | 1,170                       |
| 20,0           | 1,175                       |

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 70             | 1,150                       |
| 65             | 1,155                       |
| 60             | 1,155                       |
| 55             | 1,160                       |
| 50             | 1,160                       |
| 45             | 1,165                       |
| 40             | 1,165                       |
| 35             | 1,170                       |
| 30             | 1,170                       |
| 25             | 1,170                       |
| 20             | 1,175                       |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 211 g/l |
|---------------------------------|---------|

Näytteenotto 7.10.2014 klo 10.00

RAP5/1

Valvomon lämpötila: 70 C°

Valvomon tiheys: 1,160 g/cm<sup>3</sup>

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 65,0           | -                           |
| 45,0           | 1,155                       |
| 40,0           | 1,155                       |
| 35,0           | 1,155                       |
| 30,0           | 1,160                       |
| 25,0           | 1,160                       |
| 20,0           | 1,160                       |

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 70             | 1,140                       |
| 65             | 1,140                       |
| 60             | 1,145                       |
| 55             | 1,145                       |
| 50             | 1,150                       |
| 45             | 1,150                       |
| 40             | 1,155                       |
| 35             | 1,155                       |
| 30             | 1,155                       |
| 25             | 1,160                       |
| 20             | 1,160                       |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 200 g/l |
|---------------------------------|---------|

RAP5/2

Valvomon lämpötila: 65 C°

Valvomon tiheys: 1,168 g/cm<sup>3</sup>

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 63,0           | -                           |
| 44,0           | 1,155                       |
| 40,0           | 1,155                       |
| 35,0           | 1,160                       |
| 30,0           | 1,160                       |
| 25,0           | 1,160                       |
| 20,0           | 1,165                       |

| Lämpötila (C°) | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|
| 70             | 1,140                       |
| 65             | 1,145                       |
| 60             | 1,145                       |
| 55             | 1,150                       |
| 50             | 1,150                       |
| 45             | 1,155                       |
| 40             | 1,155                       |
| 35             | 1,160                       |
| 30             | 1,160                       |



|    |       |
|----|-------|
| 25 | 1,160 |
| 20 | 1,165 |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 197 g/l |
|---------------------------------|---------|

Näytteenotto 9.10.2014 klo 10.15

RAP5/1

Valvomon lämpötila: 70 C°

Valvomon tiheys: 1,150 g/cm<sup>3</sup>

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| 64,0              | -                              | 70                | 1,130                          |
| 48,0              | 1,140                          | 65                | 1,130                          |
| 44,0              | 1,140                          | 60                | 1,135                          |
| 40,0              | 1,140                          | 55                | 1,135                          |
| 35,0              | 1,145                          | 50                | 1,140                          |
| 30,0              | 1,145                          | 45                | 1,140                          |
| 25,0              | 1,150                          | 40                | 1,145                          |
| 20,0              | 1,150                          | 35                | 1,145                          |
|                   |                                | 30                | 1,145                          |
|                   |                                | 25                | 1,150                          |
|                   |                                | 20                | 1,150                          |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 152 g/l |
|---------------------------------|---------|

RAP5/2

Valvomon lämpötila: 70 C°

Valvomon tiheys: 1,167 g/cm<sup>3</sup>

Näytteenoton jälkeen:

Uudelleen lämmitys:

| Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Lämpötila<br>(C°) | Tiheys<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| 65,0              | -                              | 70                | 1,140                          |
| 47,0              | 1,150                          | 65                | 1,140                          |
| 44,0              | 1,150                          | 60                | 1,145                          |
| 40,0              | 1,150                          | 55                | 1,145                          |
| 35,0              | 1,155                          | 50                | 1,150                          |
| 30,0              | 1,155                          | 45                | 1,150                          |

|      |       |    |       |
|------|-------|----|-------|
| 25,0 | 1,160 | 40 | 1,155 |
| 20,0 | 1,160 | 35 | 1,155 |
|      |       | 30 | 1,160 |
|      |       | 25 | 1,160 |
|      |       | 20 | 1,160 |

|                          |         |
|--------------------------|---------|
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | 179 g/l |
|--------------------------|---------|