



Karelia-ammattikorkeakoulu
Energia- ja ympäristötekniikan koulutus

Metanolin erotusprosessin optimointi sellutehtaalle

Tatu Ahonen

Opinnäytetyö, maaliskuu 2024

www.karelia.fi



OPINNÄYTETYÖ
maaliskuu 2024
Energia- ja ympäristötekniikan koulutus

Tikkarinne 9
80200 JOENSUU
+358 13 260 600

Tekijä
Tatu Ahonen

Nimeke
Metanolin erotusprosessin optimointi sellutehtaalle

Toimeksiantaja
Adven Oy

Tiivistelmä

Selluteollisuudessa sivuvirtoja on aloitettu hyödyntämään nykyään lähes 100-prosenttisesti. Sellutehtaissa syntyviä sivuvirtoja on esimerkiksi metanoli, jota voidaan hyödyntää uusiutuvana energianlähteenä tehtaalle. Metanolin erotusta pyritään tekemään ympäristön kuormituksen vähentämiseksi.


Opinnäytetyössä keskityttiin metanolin erotuksen optimointiin, joka tehtiin toimeksiantona Adven Oy:n omistamalle metanolilaitokselle, joka on integroituna haihduttamoon Mayr-Melnhoffin omistamalla Kotkamillsin paperi-integraatissa. Opinnäytetyön tavoitteena oli optimoida metanolin erotuksessa väkevöityvän metanolin laatua. Metanolin erotuksen optimoimiseksi suoritettiin metanolinerotuslaitokselle koeajajakso, jonka perusteella etsittiin optimaalisia ajoparametreja metanolin laadun parantamiseksi.

Tulosten mukaan metanolin laatua oli haastavaa parantaa sillä metanolinerotuslaitoksen prosessissa oli haasteita ylläpitää prosessille olennaisia parametreja. Prosessista kerätyn datan ja regressioanalyysin perusteella metanolin erotukseen vaikutti eniten metanolikolonnin lämpötila sekä kolonnin paine. Tulosten perusteella tulisi tehdä jatkoselvityksiä prosessin osista, joilla voidaan tasata koko laitoksen prosessiparametreja.

Kieli
suomi

Sivuja 55
Liitteet 3
Liitesivumäärä 4

Asiasanat
Metanoli, selluteollisuus, talteenottolinja, likaislauhde, tislauk, regressioanalyysi, mustalipeä

 Karelia UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES	THESIS March 2024 Degree Programme in Energy & Environmental Engineering Tikkarinne 9 80200 JOENSUU FINLAND + 358 13 260 600
Author Tatu Ahonen	
Title Optimization Of The Methanol Separation Process For a Pulp Mill Commissioned by Adven Oy	
Abstract <p>In the pulp industry, side streams are now being utilized almost 100%. Side streams generated in pulp mills include methanol, which can be used as an energy source for the mill itself. Methanol separation is aimed at reducing environmental impact.</p> <p>The thesis focused on optimizing methanol separation, which was conducted as a commission for the methanol plant owned by Adven Oy, integrated into the evaporation plant at the Kotkamills paper complex owned by Mayr-Melnhoff. The goal of the thesis was to optimize the quality of the methanol concentrated during the separation process. To optimize the methanol separation, a trial period was conducted at the methanol separation plant to find optimal operating parameters to improve the quality of methanol.</p> <p>The results indicated that improving the quality of methanol was challenging as there were difficulties in maintaining essential parameters for the separation plant's process. Based on the data collected from the process and regression analysis, the most significant factors affecting methanol separation were the temperature in the methanol column and the pressure in the column. The findings suggest that further studies should be conducted on parts of the process that can stabilize the overall process parameters.</p>	
Language Finnish	Pages 55 Appendices 3 Pages of Appendices 4
Keywords Methanol, pulp industry, recovery line, leachate, distillation, regression analysis, black liquor	

Sisältö

1	Johdanto	5
2	Paperi-integraatti	6
2.1	Mayer-Melnhof Group Kotkamills.....	6
2.2	Adven Oy.....	6
3	Sellun Valmistus	6
3.1	Sellun valmistustavat	7
3.2	Sulfaattimenetelmä	7
3.3	Pesu, valkaisu ja jälkikäsittely.....	8
4	Sellun tuotannon sivuvirrat ja käytettävät tekniikat	9
4.1	Sivuvirrat.....	10
4.1.1	Mustalipeä	10
4.1.2	Hajukaasut.....	10
4.1.3	Likaislauhteet.....	11
4.1.4	Terpeenit.....	12
4.1.5	Metanoli	13
4.2	Käytettävät tekniikat.....	14
4.2.1	Haihduuttamo	14
4.2.2	Likaislauhteen puhdistus	16
4.2.3	Metanolin erotus	19
4.2.4	Tislauksen energiatehokkuus	21
4.2.5	Clausius-Clapeyronin yhtälö vakuumitislauksessa	21
4.2.6	Jatkuvatoiminen tislauk.....	23
5	Optimointi.....	25
6	Regressioanalyysi.....	26
7	Opinnäytetyön tavoite ja tehtävä.....	27
8	Koeajot.....	28
9	Tulokset	29
9.1	Seurantajakson prosessidata.....	29
9.1.1	Metanolikolonnin syötön lämpötilan- ja paineensäätö.....	29
9.1.2	Stripperin hönkä.....	31
9.2	Datan tarkastelu Regressioanalyysillä	41
10	Pohdinta.....	45
10.1	Tulosten tarkastelu	45
10.2	Yhteenveto ja jatkokehitysmahdollisuudet	47
	Lähteet.....	50

Liitteet

Liite 1 Likaislauhdenäyteanalyysi

Liite 2 Koeajosuunnitelma

Liite 3 Tuotemetanolianalyysi

1 Johdanto

Selluntuotannossa syntyy valtavasti useita eri sivuvirtoja, joita on aloitettu jo hyödyntämään kiristyvien ympäristölainsäädännön, ilmastonmuutoksen sekä energiatehokkuuden takia. Tämän takia sellun valmistukseen liittyvät prosessit ja teknologiat ovat jatkuvan tutkimuksen ja kehityksen alla. Sellun valmistuksesta halutaan saada mahdollisimman energiatehokas, ympäristöystävällinen sekä hiilineutraali prosessi. (Ruotsalainen, E 2021,4.) Metanoli on yksi sellun valmistuksen suurimmista sivuvirroista, jota tällä hetkellä hyödynnetään yleisesti energiantuotantoon sellutehtailla. Nykypäivänä metanoli pyritään erottamaan sellun valmistuksen prosesseista syntyvästä likaislauhteesta mahdollisimman tehokkaasti erilaisilla erotusmenetelmillä. Yksi metanolin erottamismenetelmä on tislaminen, jolla metanoli voidaan erottaa likaislauhteesta ominaiskierumpisteiden ansiosta.

Tässä opinnäytetyössä keskitytään metanolin erottamiseen likaislauhteesta sekä metanolin erotusprosessin optimointiin. Metanoliprosessin optimoinnilla on vaikutuksia koko integraatin energiantuotantoon, energiatehokkuuteen, sekä ympäristökuormien pienentymiseen.

2 Paperi-integraatti

2.1 Mayer-Melnhof Group Kotkamills

Mayr-Melnhof Group on suurin kartongin ja pakkauskartongin tuottaja Euroopassa. MM Groupilla on tällä hetkellä seitsemän kartongin tuotantolaitosta, joiden vuosittainen kapasiteetti ylittää yli kaksi miljoonaa tonnia kartonkia. (Mayr-Melnhof 2023.) MM Group omistaa Kotkassa sijaitsevan Kotkamillsin paperi-integraatin. Paperi integraatissa valmistetaan laminaattipaperia, joka valmistetaan sahateollisuuden sivuvirroista syntyvästä sahanpurusta. Laminaattipaperin lisäksi tehtaalla valmistetaan kuluttajapakkauskartonkia. (Kotkamills 2023.)

2.2 Adven Oy

Adven Oy on energia-alan yhtiö, joka tarjoaa energia- ja vesiratkaisuja sekä kaukolämpöä pohjoismaissa sekä Baltiassa. Adven on perustettu vuonna 1982. Adven Oy omistaa MM Kotkamillsin tehtaalla mustalipeähaihduttamon, metanolilaitoksen, sekä hajukaasukattilan. Adven oy:n mustalipeähaihduttamo projekti käynnistyi elokuussa 2018 ja laitoksen käyttöönotto oli suunniteltu vuodelle 2020. Laitoksen alkuperäisenä suunnitelmana oli, että laitos olisi tuotannossa syksyllä 2020. Advenin uuden mustalipeähaihduttamon myötä tehtaan energiatehokkuus parantui merkittävästi ja se vähensi yli 30 prosenttia tehtaan höyrynkulutusta. Adven Oy omistaa mustalipeähaihduttamon laitteet ja tuottaa haihdutuspalvelua Kotkamillsin tehtaalle. (Energiatehokkuussopimukset 2018.)

3 Sellun Valmistus

3.1 Sellun valmistustavat

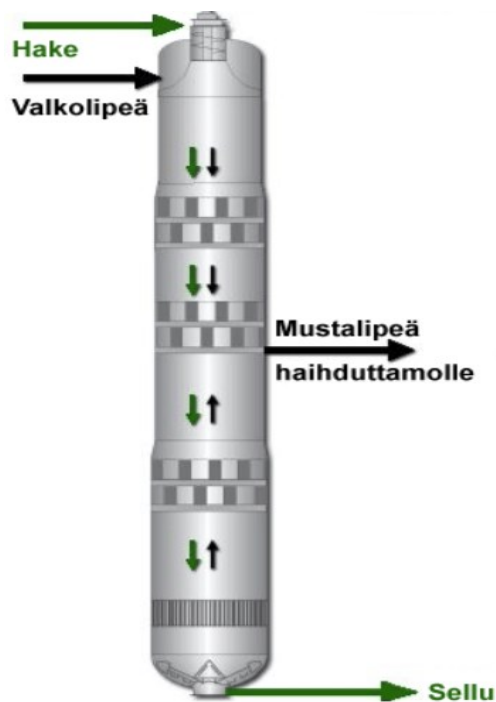
Sellun valmistuksessa puuraaka-aineesta erotetaan kuidut, joista tehdään kuitumassaa. Sellua voidaan tehdä mekaanisesti, kemiallisesti tai kemimekaanisesti, jossa yhdistetään mekaaninen ja kemiallinen menetelmä. Mekaanisessa valmistusprosessissa ei ole keittoprosessia, vaan puuraaka-aine kuidutetaan mekaanisesti. Prosessissa puuhaketta rasitetaan esimerkiksi hiertämällä ja samalla prosessiin tuodaan lämpöä. Puuhun tuodulla lämmöllä ja mekaanisella rasituksella saadaan erotettua kuidut toisistaan. (KnowPulp 2022.) Mekaanisessa massan valmistuksessa kuluu paljon energiaa, mutta sellumassaa saadaan suhteessa paljon. Yleensä noin 90 prosenttia käytetään massan valmistukseen ja loppu käytetään energiantuotannossa (Forest.fi.).

Kemiallisessa massanvalmistusprosessissa sellua valmistetaan keittämällä kemikaalien ja lämmön avulla (KnowPulp 2022). Kemiallisessa sellunvalmistuksessa käytetään kahta valmistustapaa sulfaatti- ja sulfiittivalmistusta, joista sulfaattisellu on yleisempi. Näiden sellun valmistusprosessien erona on keittoprosessissa käytettävät kemikaalit. (Bajpai 2017, 5–7.) Maailmanlaajuisesti sellua valmistetaan pääsääntöisesti kemiallisesti sulfaattimenetelmällä (Herbert 2006, 119–110).

3.2 Sulfaattimenetelmä

Sulfaattikeitto on kemiallinen keittoprosessi, jossa keittokemikaalina käytetään natriumhydroksidin (NaOH) ja natriumsulfidin (Na₂S) seosta, jota kutsutaan valkolipeäksi (Bajpai 2017, 6). Valkolipeän avulla keitossa pyritään liuottamaan mahdollisimman paljon ligniiniä ja mahdollisimman vähän selluloosaa. Keitossa natriumsulfidin avulla keittoreaktio nopeutuu sekä lisäksi se vähentää natriumhydroksidin aiheuttamaa selluloosan liukenemistä. Natriumhydroksidi taas pilkkoo ligniiniä. (KnowPulp 2022.)

Sellua valmistetaan nykypäivänä jatkuvatoimisena keittona eli vuokeittona, jossa hake syötetään valkolipeän kanssa yhteen keittoastiaan (Forestbiofacts 2021). Jatkuvatoiminen keitto tarkoittaa sitä, että haketta ja valkolipeää syötetään keittimeen jatkuvasti ja toisesta päästä otetaan talteen valmis selluloosa. Jatkuvatoimisessa keitossa hake keitetään keittolipeällä korkeassa lämpötilassa ja paineessa, jolloin saadaan erotettua ligniini ja kuidut toisistaan. Sulfaattivalmistuksessa keittolämpötilat ovat yleensä 150–170 °C välillä. (Bajpai 2017, 5–6.)



Kuva 1. Havainnekuva jatkuvatoimisesta sellun keittoprosessista.
(KnowPulp2022.)

3.3 Pesu, valkaisu ja jälkikäsittely

Keittoprosessin jälkeen keitetty ruskea massa erotetaan keitossa syntyneestä jäteliemestä, joka sisältää keitossa liuenneita kemikaaleja sekä puuainesta. Pesun tärkeimpänä tehtävänä on massan puhdistaminen sellun jatkokäsittelyä

varten sekä mahdollisimman tehokas jäteliuoksen talteenotto. Jäteliuosta kutsutaan myös mustalipeäksi. Mustalipeän talteenotto on tärkeä osa prosessia, koska sitä on mahdollista käyttää polttoaineena sellutehtaalla. Pesun jälkeen mustalipeä johdetaan haihduttamolle. Mustalipeässä on myös arvokkaita kemikaaleja, joita voidaan hyödyntää uudelleen sellun keitossa. (KnowPulp 2022.)



Kuva 2. Havainnekuva keittoprosessin jälkeisistä massoista ennen sekä pesun jälkeen. (KnowPulp 2022.)

Valkaisun tavoitteena on sellun vaalentaminen sekä sellun yleinen puhdistaminen. Valkaisun muita tavoitteita on vaaleuden pysyvyyden parantaminen sekä pihkapitoisuuden pienentäminen. Valkaisun jälkeen sellu johdetaan kuivaamolle, jossa se kuivataan ja puristetaan kasaan. Kuivauksen jälkeen sellu viedään arkkileikkurille, jossa se leikataan arkeiksi. Tämän jälkeen arkeista tehdään sellupaaleja, jotka lähetetään eteenpäin esimerkiksi paperintuotantoon paperitehtaille. Sellua voidaan myös jättää massaksi, jos tehdasalueella on paperikone, joka pystyy hyödyntämään massan paperin valmistukseen. (KnowPulp 2022.)

4 Sellun tuotannon sivuvirrat ja käytettävät tekniikat

4.1 Sivuvirrat

4.1.1 Mustalipeä

Mustalipeä on yksi sellunkeiton suurimmista sivuvirroista, joka poltetaan soodakattilassa keittokemikaalien kuten natriumin ja rikin talteenottamiseksi. Mustalipeää hyödynnetään sellutehtaalla soodakattilassa myös energian tuottamiseksi. Mustalipeä sisältää lähes puolet puun kuiva-aineesta sekä koko keittoon lisättyjen kemikaalien määrän. Mustalipeässä on 2/3 orgaanista ainesta joista 30–40 % on ligniiniä. Loput ovat suoloja, jotka ovat sitoutuneet orgaaniseen ainekseen. Poltettavan mustalipeän tyypilliset kalorimetriset lämpöarvot ovat 12–15 MJ/kg välillä. (KnowPulp 2022.)

4.1.2 Hajukaasut

Sellun valmistuksessa vapautuu höyrypitoisia ja usein haisevia kaasuja eri prosessivaiheissa. Näistä merkittävimmät yhdisteet ovat rikkipitoiset hajukaasut, jotka tuovat sellutehtaille tunnusomaisen hajun. (Knowpulp 2022.) Hajukaasut sisältävät yleensä rikkivetyä (H_2S), dimetyylisulfidia (C_2H_6S) ja metyylimerkaptania (CH_3SH), joita kutsutaan pelkistyneiksi rikkiyhdisteiksi eli TRS kaasuiksi. Sellutehtaan prosesseissa vapautuu myös VOC kaasuja, jotka ovat haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. VOC yhdisteet sisältävät metanolia ja tärpättiä ja näitä yhdisteitä syntyy pääosin kuitulinjalla sellun keitosta sekä haihduttamolta, jotka vapautuvat hajukaasujen sekaan. (Dahl, O 2008. 118–122.)

Hajukaasut voidaan jakaa laimeisiin ja väkeviin hajukaasuihin, jotka luokitellaan rikkiyhdisteiden pitoisuuksien mukaan. Väkeviä hajukaasuja syntyy yleensä vähän, mutta niiden rikkiyhdisteiden pitoisuudet ovat erittäin korkeita. Laimeita hajukaasuja syntyy suuria määriä ja ne ovat suurimmalta osin vesihöyryä ja ilmaa. Nykyään ympäristömääräyksen vuoksi väkevät kuin laimeat hajukaasut

käsitellään puhtaiksi sekä hajuttomiksi. Väkevät hajukaasut syntyvät pääosin keitto- sekä haihdutusprosesseissa ja laimeat taas kaikkialla missä lipeää käsitellään. (Knowpulp 2022.)

Väkevät, että laimeat hajukaasut kerätään nykyään talteen ja käsitellään erillään niiden räjähdysherkkyyden vuoksi. Molemmat hajukaasu muodot lauhdutetaan erikseen ja ohjataan lauhteiden keräilyjärjestelmiin. Tällä pystytään pienentämään niiden tilavuutta ja helpotetaan niiden hävittämistä esimerkiksi polttamalla. Lauhtumisessa tiivistyneet lauhteet ohjataan sellutehtaan lauhdejärjestelmiin, jonka jälkeen ne menevät puhdistettavaksi. (Knowpulp 2022.)

4.1.3 Likaislauhteet

Nykyään selluteollisuudessa lisäveden käyttöä pyritään käyttämään mahdollisimman vähän, joka on lisännyt lauhteiden uudelleenkäyttöä. Kuitulinjan ja haihduttamon likaiset lauhteet, jotka sisältävät veden lisäksi orgaanisia yhdisteitä, kuten metanolia ja erilaisia rikkikomponentteja. Kyseiset likaislauhteet eivät sovellu suoraan uudelleen käytettäväksi, koska ne heikentäisivät sellun laatua sekä ne aiheuttaisivat hajupäästöjä. Lauhteita ei voi johtaa myöskään sellutehtaan jäteveden puhdistuslaitokselle, sillä likaislauhteissa oleva rikkipitoinen metanoli kuormittaisi puhdistamaa. Lauhteissa olevat TRS-yhdisteet vapautuisivat ilmaan, joka aiheuttaisi hajupäästöjä ympäristöön. (Knowpulp 2022.)

Toimeksiantajan haihduttamossa suurimmat likaislahdemäärät kerätään haihduttamon alkupään haihdutinyksiköiltä, joista likaiset lauhteet ohjataan likaislahdesäiliöön. Likaislahdesäiliöstä lauhteet ohjataan puhdistukseen stripperille, jonka pohjasta saadaan puhdasta lauhdetta, joka voidaan ajaa jäteveden puhdistukseen ja sieltä takaisin prosessiin (Adven 2020.).

Haihduttamon likaislahdesäiliöstä otettiin talven 2023 aikana likaislahdenäyte, jonka perusteella sai käsityksen nesteen eri komponenteista. Analyysin perusteella likauslahde sisältää paljon eri komponentteja kuten

esimerkiksi terpeenejä, fenoleja, rikkiyhdisteitä, alkoholeja sekä rikkiyhdisteitä. Analyysistä saadun tuloksen perusteella suurin komponentti on vesi ja muita suuria komponentteja ovat metanoli, etanoli, sekä rikkipitoiset yhdisteet. (Liite 1.) Likaislauhteesta otettu analyysi tukee hyvin teoriapohjaa, koska näyte sisältää runsaasti vettä, alkoholeja kuten metanoli sekä jonkin verran pelkistyneitä rikkikomponentteja.

4.1.4 Terpeenit

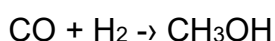
Tärpähti saa alkunsa puun pihkasta helposti haihtuvista aineista eli terpeeneistä. Lehtipuilla ei ole helposti haihtuvia aineita, vaan lehtipuiden yhdisteet ovat korkeampia terpeenejä, joten lehtipuista ei saada tärpähtiä. Kaupallisen tärpätin tärkeimmät terpeenit ovat monoterpeenit ja näistä yleisin on α -pineeni.

Terpeenit haihtuvat keiton alkuvaiheessa, joista ne kerätään talteen lauhduttamalla höyryjä. Lauhduttamattomat terpeenikaasut johdetaan väkevien hajukaasujen keräilyyn ja keräilystä olevat lauhteet ohjataan strippaukseen. Lauhde koostuu pääasiassa terpeeneistä sekä vedestä. Tärpähti on lauhteissa vettä kevyempää ja huonosti liukenevaa, jonka takia se erottuu veden pinnalle. Veden pinnalta olevat terpeenit poistetaan dekanterista ylikaadolla. (Knowpulp 2022.)

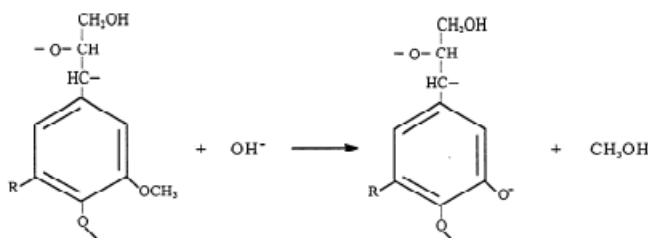
Toimeksiantajan haihduttamalla terpeenit kulkeutuvat keittämöltä eli kuitulinjalta mustalipeän mukana haihduttamolle sekä keittämöltä tulevan puskuhöngän mukana. Haihdutettavasta mustalipeästä kerätään väkeviä hajukaasuja, jotka lauhdutetaan ja ohjataan likaislauhdesäiliöön. Likaislauhdesäiliöstä terpeenejä pyritään saamaan pois tärpähtidekanterilla mahdollisimman paljon, jotta ne eivät häiritse likaislauhteitten puhdistusprosessia. (Adven 2022.)

4.1.5 Metanoli

Metanoli (CH₃OH) on yksinkertainen alkoholi, joka on normaaliolosuhteissa väritön ja myrkyllinen neste. Metanolia syntyy, kun hiilimonoksidi ja vety reagoi keskenään. Metanolia käytetään yleensä liuottimena, polttoaineena, erilaisen kemikaalien valmistuksessa sekä jäätymisenestoaineena. Metanolin ominaisuuksia on, että se syttyy helposti lämmön vaikutuksista. (Knowpulp 2022.) Metanolin kiehumispiste on 64,7 °C normaali ilmanpaineessa (E, Valtanen 2019,412).



Metanolin kysyntä on kasvanut energian hintojen nousujen myötä, joka on saanut aikaan kiinnostusta löytämään taloudellisesti uusia ratkaisuita puhdistamaan raakametanolita sulfaattisellun tuotannossa. (Knowpulp 2022.) Sellun keitossa raakametanolita syntyy, kun metoksyyliryhmiä alkaa irtoamaan ligniinistä (Zhu, J 1999, 2). Metanoli siirtyy mustalipeän mukana haihduttamolle sekä sellun keittoprosessista syntyvien väkevien hajukaasujen mukana. Raakametanolissa on tyypillisesti tyypillisiä yhdisteitä kuten ammoniakkia (NH₃). Rikkiä sisältäviä yhdisteitä on rikkivetyä (H₂S), metyylimerkaptania (CH₃SH), dimetyylisulfidia (C₂H₆S) sekä muita rikkiä sisältäviä yhdisteitä. (Knowpulp 2022.)



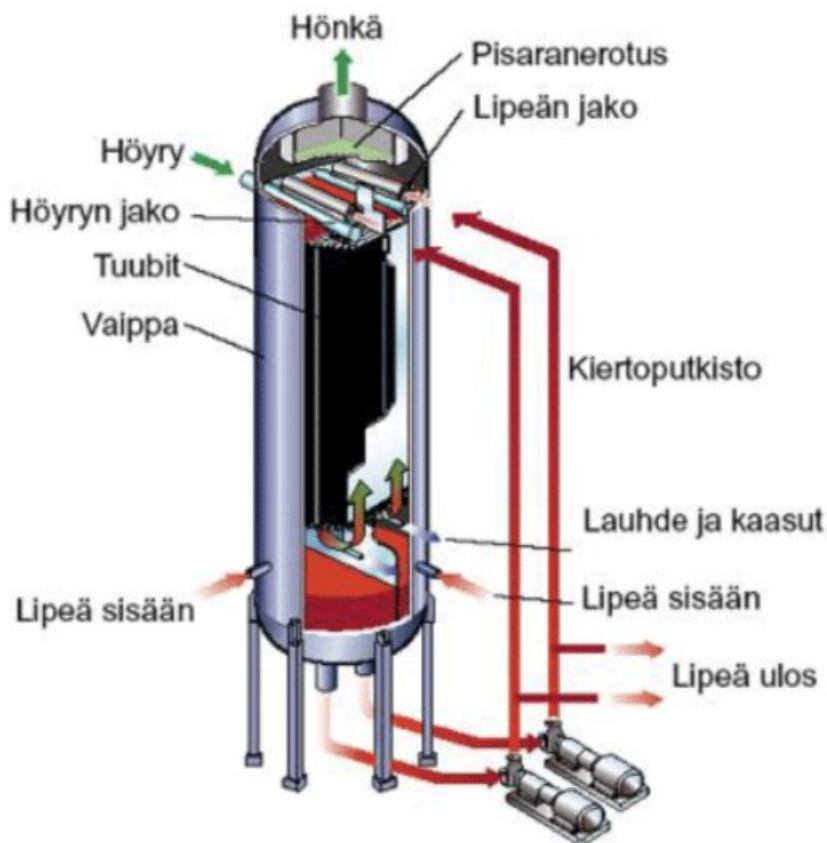
Kuva 5. Metanolin syntyminen sulfaattisellun keitossa. (Zhu, J 1999, 2)

4.2 Käytettävät tekniikat

4.2.1 Haihduttamo

Haihdutus on erotusmenetelmä, jolla erotetaan haihtuva aine höyrynä haihtumattomasta liuoksesta hyödyntämällä lämpöä tai alipainetta. Haihduttamisella pyritään väkevöimään liuosta. Yleensä haihdutus tapahtuu yhdellä läpiajolla jatkuvatoimisesti, jolla saavutetaan noin 50 % väkevöitymispitoisuus. Haihdutusprosessissa tapahtuu yhtäaikaaisesti aineen- sekä lämmönsiirtoa. Yleensä lämpöä siirretään vesihöyryn tai savukaasujen avulla jonkin kiinteän seinämän läpi haihdutettavaan aineeseen. Haihdutettavan aineen kiehumispiste riippuu aineesta sekä aineen konsentraatiosta sekä haihduttimen paineesta. Haihdutuksessa alipainetta hyödyntämällä neste saadaan kiehumaan alemmassa lämpötilassa. Alipainetta hyödynnetään yleensä lämpöherkkien aineiden haihduttamisessa. (Pihkala 2018, 109–110.)

Nykyään mustalipeän haihdutus tapahtuu laskevan kalvon haihdutinyksiköissä, jotka voivat olla lamelli- tai putkiihaihduttimia. Laskevan kalvon haihduttimissa mustalipeä nostetaan lipeän syöttöpumpuilla haihduttimen yläosaan, jossa lipeä jakautuu tasaisesti ja valuu painovoiman avulla lämmönsiirtopintoja pitkin haihduttimen pohjalle. Pohjalla oleva väkevöitynyt lipeä pumpataan seuraavaan haihduttimeen, jossa mustalipeää väkevöidään vahvemmakeksi. Putki mallisissa haihduttimissa lipeä ohjataan tuubeihin ja höyryä menee putkien ulkopuolella ja lamelli haihduttimissa höyry ohjataan lamelleihin ja lipeä kulkee ulkopuolella. Laskevan kalvon haihduttimilla pystytään saavuttamaan mustalipeälle korkea kuiva-ainepitoisuus. (Herbert, S 2006, 975–979.)



Kuva 3. Esimerkkikuva laskevan kalvon putkihahdutyksikön toiminnasta. (Knowpulp 2022.)

Sellun keitto- ja pesuprosessin jälkeen mustalipeä ohjataan haihduttamolle säiliöihin. Pesun jälkeisen mustalipeän tyypillinen kuiva-ainepitoisuus on noin 13–18 %, riippuen sellun pesujärjestelmän tehokkuudesta. Ennen kuin mustalipeä ohjataan haihduttamolle, niin mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on nostettava 18–22 %, jotta se ei aiheuta vaahtoamisongelmaa, joka heikentää haihdutusprosessia. (Tikka, P 2008, 38–67.)

Sellutehtailla yleisin haihduttamotyyppi on monivaihehaihduttamo. Tämä tarkoittaa sitä, että haihduttamossa haihdutukseen syötetty höyry käytetään moneen kertaan. Monivaihehaihduttamossa haihdutusprosessissa käytetään edellisen vaiheen mustalipeästä vapautunutta höyryä kiehattamaan vettä seuraavassa vaiheessa matalammassa paineessa ja lämpötilassa. Tyypillisesti monivaihehaihduttamot ovat 5–7 vaiheisia. Haihdutuksen jälkeen mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on parhaimmillaan jopa 80 %. Korkea kuiva-ainepitoinen mustalipeä ohjataan lopuksi polttoon soodakattilalle keittokemikaalien sekä

lämmön talteenottoa varten. Polttoliipeä pyritään saamaan mahdollisimman korkeaksi, koska mitä korkeampi kuiva-ainepitoisuus on sitä paremmin lipeä palaa soodakattilassa. (Knowpulp 2022.)



Kuva 4. Perinteinen sarjahaihduttamo. (Knowpulp 2022.)

4.2.2 Likaislauhteen puhdistus

Lauteiden puhdistaminen on nykyisillä biotuotetehtailla tärkeä osa vesitaseen vähentämisessä, sillä kun lauhteita puhdistetaan ja hyödynnetään prosessissa uudelleen lisäveden käyttö sekä jätevesien määrä vähenee.

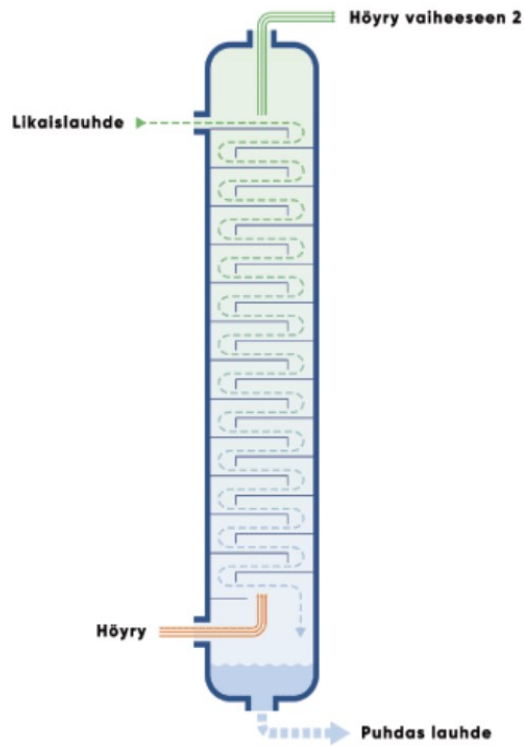
Likaislauhteen puhdistaminen tehdään yleensä strippaamalla, jota voidaan kutsua myös desorptioprosessiksi. Desorptio on erotusmenetelmä, jolla voidaan erottaa aine nesteestä kaasuun. Strippausprosessi muistuttaa paljon tislausta, jolla voidaan erottaa kaksi toisiinsa liuennutta nestettä. Strippauksessa syötteestä erotetaan kaasun mukana likaislauhteeseen liuenneet hajukaasut ja

pohjalle jäävä tuote on puhdasta lauhdevettä. (Pihkala 2018, 128–129.) Strippauksessa likaislauhde ohjataan prosessiin, jossa kaasu sitoo nesteestä metanolin, rikkiyhdisteet sekä terpeenit (Knowpulp 2022.). Strippausprosessi toimii optimaalisesti, kun prosessin käyttöpaine on pieni ja lämpötila on suuri (Seader, Henley & Roper 2010, 213.).

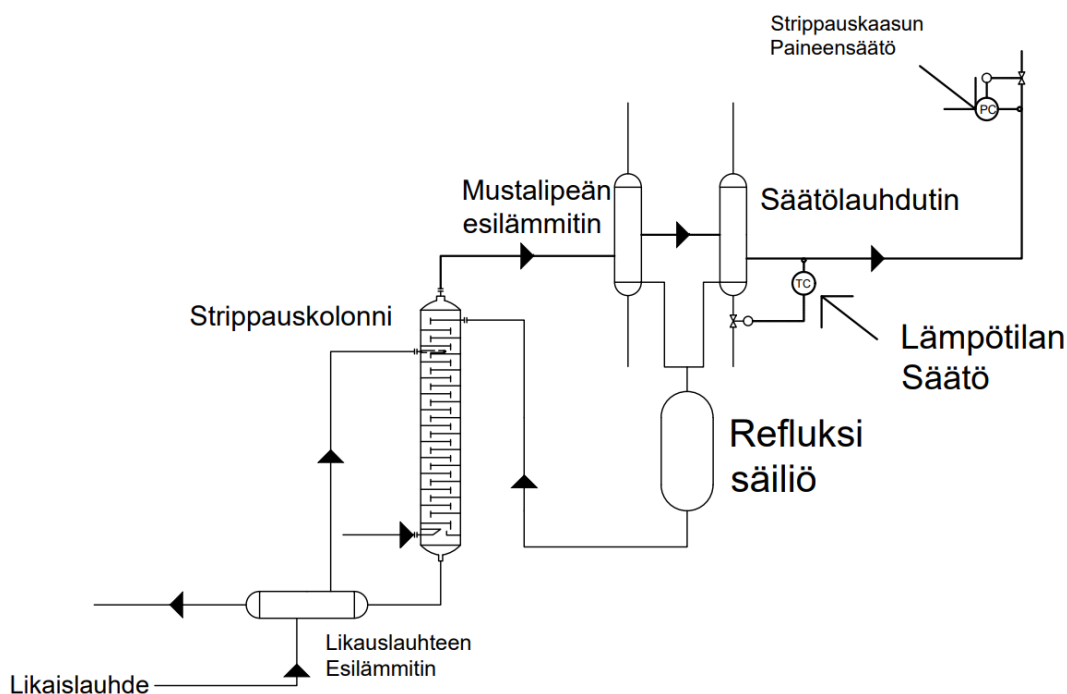
Strippausprosessissa käytetään yleensä pohja- tai täytekappalekolonneja. Sekä pohja- tai täytekappalekolonneissa käytetään nesteen ja höyryn vastavirtausta. Tämä tarkoittaa sitä, että neste syötetään kolonnin yläosaan, josta se virtaa painovoiman avulla alaspäin samalla, kun kolonnin alaosaan syötetään höyryä. Höyry taas virtaa kolonnissa ylöspäin paine-eron takia. Pohjakolonneissa syöte johdetaan tasaisesti strippauskolonnin kerroksilla, joissa höyry kulkee nestepinnan läpi höyrystämällä helposti irtoavia komponentteja. (Pihkala 2018, 128–133.)

Sellutehtaalla haihuttamon sekä kuitulinjalta tulevat likaislauhteet puhdistetaan haihuttamoon integroidulla stripperillä. Stripperiin syötettävä likaislauhde esilämmitetään ennen stripperiä strippausprosessin parantamiseksi. Stripperissä likaislauhteeseen ohjataan höyryä, joka otetaan tyypillisesti väkevän pään tuottamasta toisiohöyrystä. Stripperistä toisiohöyryyn sitoutuneet komponentit lauhdutetaan erillisessä lauhduttimessa. Tyypillisesti stripperistä virtaavia komponentteja lauhdutetaan hyödyntämällä höyryä mustalipeän esilämmittämiseen. Tällöin strippaushöyry voidaan käyttää mahdollisimman tehokkaasti sekä strippauksesta erotetut komponentit väkevoityvät. Strippaushöyry lauhdutetaan yleensä viimeisessä vaiheessa stripperin jälkilauhduksessa, jossa lauhtumislämpö siirretään veteen. (Knowpulp 2022.) Jälkilauhduksen jälkeen osa metanolipitoista nestettä palautetaan refluksina takaisin strippaus kolonniin väkevoitymään. Tyypillisesti jälkilauhduksen strippauskaasuissa on noin 30–40 % metanolia. Metanolia säädetään kaasujen lämpötilan sekä paineen perusteella. (Tikka P 2008, 54–55.) Sääto lauhduksen jälkeen kaasut viedään joko suoraan tai metanolin erotuslaitoksen kautta polttoon. Stripperissä noin 95 % metanolierotuksen saavuttamiseksi tarvitaan noin 20 prosentin höyrymäärä syötettävästä lauhteesta tällöin

stripatussa höyryssä metanolipitoisuus olisi noin 100–300 mg/l. Nykyään haihduttamoprosessit ja laitteet suunnitellaan siten, että noin 80 % mustalipeästä tulevasta metanolista saadaan talteen. (Knowpulp 2022.)



Kuva 6. Stripperin toiminta. (Knowpulp 2022.)



Kuva 7. Tyypillinen strippausprosessi sellutehtaalla (Tikka, P 2008, 54.)

Toimeksiantajan strippauskolonni on suunniteltu siten, että sekundäärihöyryn ja likaislauhteen suhde olisi noin 22 %. Toimeksiantajan likaislauhteen puhdistusprosessissa ei ole esilämmitintä. Strippauskolonnin jälkeen toisiohöyry lauhdutetaan väkevän pään haihdutinyksikössä, jonka jälkeen se ohjataan mustalipeän esilämmittimelle. Esilämmittimen jälkeen lauhdutettu metanolipitoinen höyry ohjataan metanolikolonnein tislattavaksi. Strippausprosessin jälkeen metanolipitoista höyryä lauhdutetaan kolmessa eri yksikössä ennen metanolin erotusta. Lauhdutettu kaasu pysyy koko ajan kaasumaisessa muodossa eikä lauhdu nesteeksi. (Adven 2020.)

4.2.3 Metanolin erotus

Tislaus on menetelmä, joka perustuu kahden tai useamman aineen seoksessa olevien aineiden eri haihtuvuuksiin. Tislauksessa höyrystetään helpommin haihtuva aine, josta syntynyt höyry erotetaan lauhduttamalla takaisin nesteeksi. Seoksessa helpommin haihtuva aine väkevöityy höyryfaasiin, jota kutsutaan tisleeksi. Pohjalle jäänyt neste väkevöityy nestefaasiin ja tätä kutsutaan

alitteeksi. Tislauksessa nesteet erotetaan toisistaan hyödyntämällä aineiden yksilöllisiä kiehumispisteitä, jolloin eri aineet höyrystyvät eri lämpötiloissa ilman kemiallisten reaktioiden tapahtumista. Seoksesta aineen erottaminen helpottuu, kun aineiden välinen kiehumispiste on mahdollisimman suuri. (Pihkala 2018, 128–129.)

Useamman nesteen seoksessa ensimmäisenä tislautuu aine, jolla on alin kiehumispiste. Tämän jälkeen seoksen lämpötila nousee ja seuraavana oleva aine alkaa tislautumaan. Tällä menetelmällä pystytään erilaiset nesteet tislata erilleen toisistaan. Tätä menetelmää kutsutaan niin sanotuksi jakotislaukseksi. Seoksessa aineiden kiehumispisteet ovat myös riippuvaisia vallitsevasta paineesta. Tislauksessa painetta alentamalla neste alkaa kiehumaan matalammassa lämpötilassa. Tätä kutsutaan vakuumitislaukseksi. Vakuumitislaukusta käytetään silloin, kun yhdistettä ei pystytä tislaamaan normaalissa paineessa ja korkeassa lämpötilassa. Jos ainetta tislattaisiin normaalissa paineessa ja korkeassa lämpötilassa yhdiste hajoaisi korkean lämpötilan vuoksi. Useat aineet, jolla on korkea kiehumispiste, tislautuvat helposti vesihöyrytislauksen avulla. (Pihkala 2018, 128–129.)

Tislausprosessin kannalta tärkeimpinä tekijöinä prosessissa pidetään lämpötilaa, painetta sekä syöttösuhdetta. Alipainetislauksessa kuitenkin yleisesti paineensäätöä käytetään kriittisimpänä säätömenetelmänä prosessille. Alipainetislauksessa kolonnin alipaine tulisi olla tasainen, jotta prosessi olisi optimaalinen. Tasaisella alipaineella voidaan varmistaa syötteen tasainen kiehuminen, joka vaikuttaa lopputuotteen ominaisuuksiin ja laatuun. (Lieberman 2014, 65–73.) Vakuumitislauksessa yleensä kolonnin alipaineen luomiseksi suunnitellaan vakuumpumppujärjestelmä tai höyryejektor. Yleensä Ejektorien käyttövoimana käytetään nestettä, höyryä tai jotain muuta kaasua, jolla mahdollistetaan prosessille tarvittava alipaine. (Rantasalo 2014, 19–21.)

4.2.4 Tislauksen energiatehokkuus

Tislaus kuluttaa paljon energiaa, siitä huolimatta se on yksi suosituimmista erotusmenetelmistä. Tislauksessa energiaa kuluu lämmitykseen ja jäähdyttämiseen. Prosessissa vettä ja ilmaa tarvitaan jäähdytykseen ja lämmitykseen polttoaineita. Tislausprosessien energiatehokkuuksia pyritään parantamaan jatkuvasti, jotta pystytään minimoimaan käyttökustannuksia sekä ympäristökuormitusta. (Jobson, M 2014, 225–270.)

Energiankulutuksen vähentäminen ja tislauksen tehostaminen ovat keskeisiä tavoitteita, sillä tislauksen osuus tuotantolaitoksen kokonaisenergiankulutuksesta voi nousta jopa 50 prosenttiin. Tämän prosessin termodynaaminen tehokkuus on heikko, mikä tarkoittaa, että aineiden erottelu vaatii suuria määriä energiaa. Energiakustannusten pienentämiseksi voidaan parantaa prosessin tehokkuutta muun muassa uudistamalla laitteistoa tai optimoimalla säätöjärjestelmiä. Tislauksen energiakulutukseen vaikuttavat merkittävästi käytetyn energian tyyppi, sen laatu ja kulutusmäärä. (Jobson, M 2014, 225–270.)

4.2.5 Clausius-Clapeyronin yhtälö vakuumitislauksessa

Höyrynpaine on tietyn aineen intensiivinen ominaisuus, joka tarkoittaa, että höyrynpaine on riippumaton aineen määrästä. Aineen höyrynpaine riippuu voimakkaasti lämpötilasta. Jos esimerkiksi lämmitetään nestettä suljetussa säiliössä höyrynpaine kasvaa jatkuvasti, kunnes säiliö rikkoontuu. Höyrynpaine määrittää nesteen kiehumispisteen tietyssä ulkoisessa paineessa, joten neste kiehuu, kun sen höyrynpaine on yhtä suuri kuin ulkoinen paine. Normaalissa tilassa eli ympäristön omassa paineessa paine on 101,325 Kilopascalina, jossa kiehumispistettä voidaan kutsua standardikiehumispisteeksi. Jos taas painetta alennetaan, niin kiehumispiste laskee. Esimerkiksi tyhjiötislaus perustuu tähän

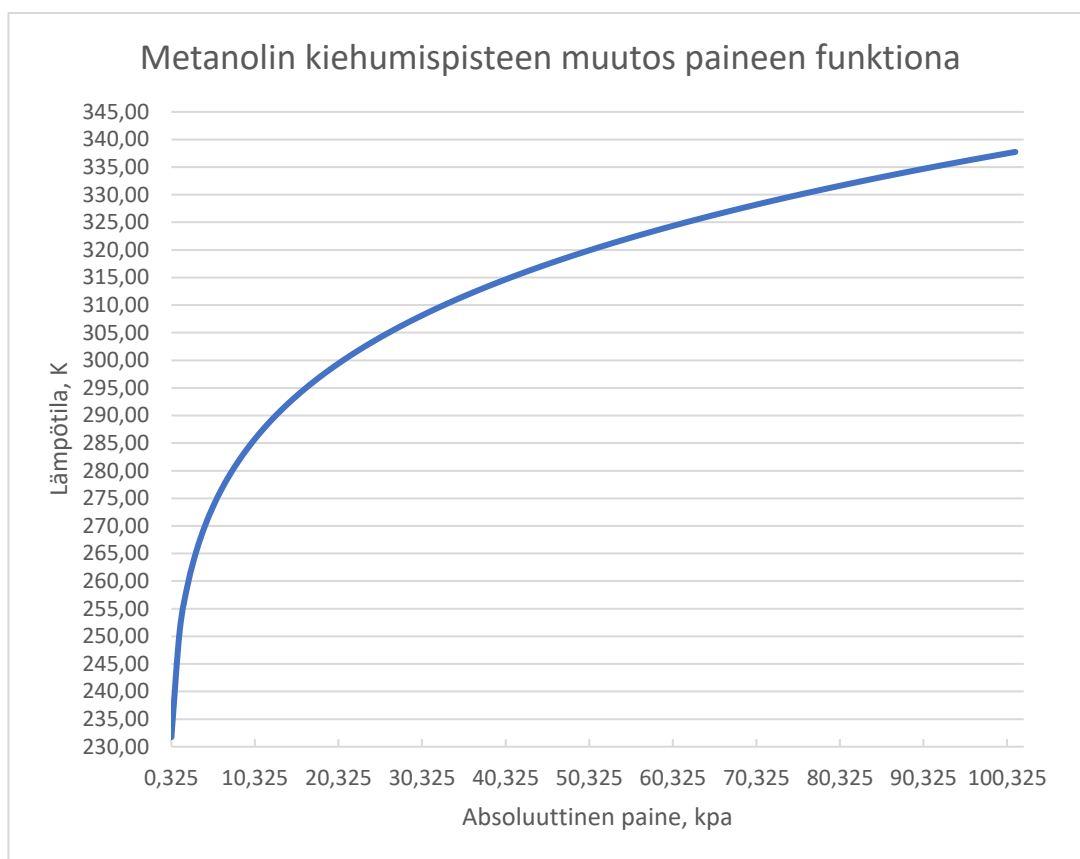
periaatteeseen. (Physical Sciences Department Manila) Alipainetislauksessa voidaan käyttää Clausius-Clapeyronin yhtälöä laskemaan aineen uusi kiehumispiste tietyssä höyrinpaineessa (Atkins 2022, 117–130.).

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \rightarrow T_2 = \frac{\Delta H_{vap} * T_1}{\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) * T_1 * R + \Delta H_{vap}} \quad (1)$$

Jossa,	P_1	Liuoksen höyrinpaine lämpötilassa [Kpa] T_1
	P_2	Liuoksen höyrinpaine lämpötilassa [kpa] T_2
	T_1	Absoluuttinen lämpötila paineessa [K] P_1
	T_2	Absoluuttinen lämpötila paineessa [K] P_2
	ΔH_{vap}	Aineen höyrystymislämpö [J/Mol]
	R	Yleinen kaasuvakio

Normaali ilmanpaine	101,325 Kpa
Metanolin Kiehumispiste normaalissa ilmapaineessa	64,6 °C = 273,15 K +64,6 K = 337,75K
Yleinen kaasuvakio	8,314 $\frac{J}{mol * K}$
Metanolin höyrystymislämpö	1100000 J/kg
Metanolin moolimassa	32,04 g/mol

Taulukko 1. Metanolin fysikaaliset ominaisuudet (Roberts, R. & Medina, E. 2013; Valtanen, E, 236–441.)



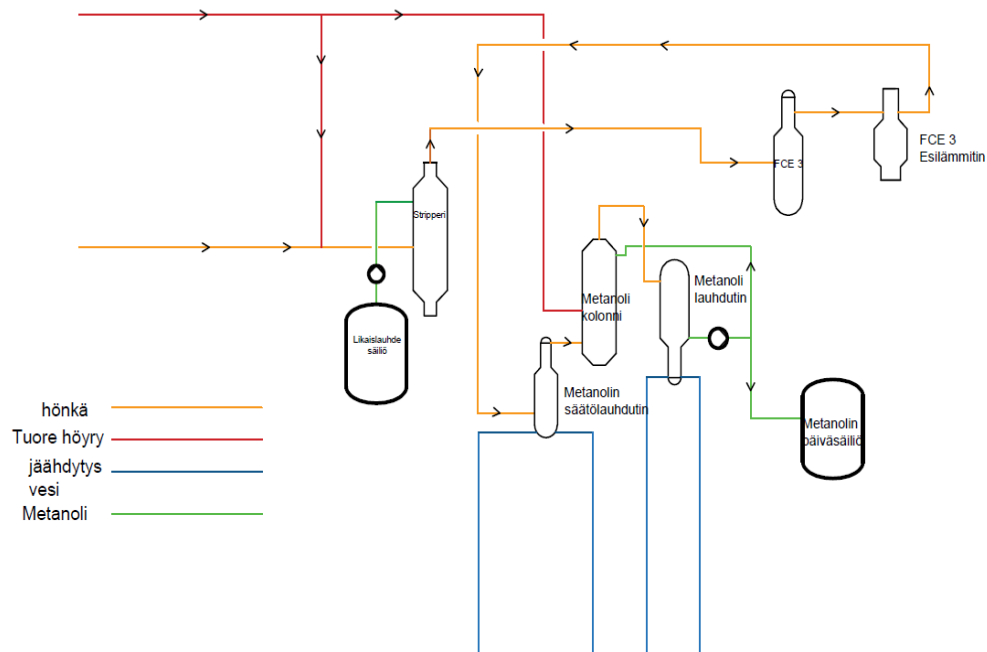
Kaavio 1 Laskettu puhtaan metanolin kiehumispisteen muutos paineen funktiona Clausius-Clapeyronin yhtälöllä.

4.2.6 Jatkuvatoiminen tislauk

Jatkuvatoiminen tislauk toimii niin, että neste- ja höyryfaasi virtaa jatkuvasti. Kun kolonnista höyryfaasi lauhdutetaan ja siirretään toiseen kolonniin uudelleen höyrystettäväksi ja lauhdutettavaksi saadaan tisleestä väkevämpää. Yleisin jatkuvatoimisessa tislauksessa käytetty tislaukkolonni on pohjakolonni. Pohjakolonneissa syötettävä neste virtaa painovoiman avulla alaspäin ja höyry virtaa ylöspäin välipohjien välillä pienen paine-eron vaikutuksesta. Höyry liikkuu pohjien reikien läpi ja sekoittuu ylhäältä laskeutuvaan nesteeseen kanssa. (Pihkala, J 2018, 128–129.). Tislaukkolonnin huipulta tisle ohjataan tislaukkolonnin huipulta huippulauhduttimeen, jossa se lauhdutetaan takaisin nestemäiseen muotoon. Huippulauhduttimen jälkeen osa tisleestä palautetaan takaisin kolonnin huipulle refluksina ja osa otetaan talteen. Näin pystytään

varmistamaan tuotteen laatu, sillä kolonniin palautunut tisle eli refluksi väkevöityy uudelleen kolonnissa. Huipulle ohjattu refluksi tislautuu uudelleen, jolloin tisleen väkevyys voidaan ylläpitää halutulla tasolla joka parantaa erotustehokkuutta. Tisleen väkevyyttä ohjataan refluksisuhteella, joka tarkoittaa palautetun kondensoituneen höyrystä syntyneen refluksinesteen ja tislatus tuotteen määrän välistä suhdetta. (Green, W & Southard, Z 2019, 1131-1152.) Huippulauhduttimella tyypillisesti kontrolloidaan tislauskolonnin huipun lämpötilaa sekä painetta, jolla voidaan parantaa tislausprosessin tehokkuutta sekä tisleen talteenottoa (Smith, R 2005, 175-180).

Toimeksiantajan metanolin erotus on jatkuvatoiminen alipaine tislausprosessi ja metanoli erotetaan kaasumaisessa olomuodossa, koko prosessin ajan ennen metanolilauhdutinta. Metanolin erotusprosessi jatkuu strippauksesta mustalipeän esilämmittimen jälkeen säätölauhduttimelle, jonka ideana vaikuttaa metanolin tislauskolonnin syötön lämpötilaan. Säätölauhduttimen ideana on lauhduttaa tulevasta toisiohöyrystä vettä ja väkevöi näin kolonniin syötettävää metanolia. Säätölauhduttimen ideana on myös säädellä metanolikolonnin lämpötilaa. Metanolin tislauskolonnissa metanoli väkevöidään 80 prosentin väkevyyteen, jolloin sitä voidaan hyödyntää tehtaassa energiantuotannossa. Metanolikolonnin pohjalle lauhtuva metanoli ohjataan refluksisäiliön kautta takaisin väkevöitymään stripperille. Metanolin tislauskolonnin jälkeen 80 prosenttinen metanoli viedään huippulauhduttimen sijaan metanolilauhduttimeen, jossa se lauhdutetaan 41 °C nestemäiseen muotoon. Metanolilauhduttimen jälkeen neste siirretään metanolin päivä säiliöön, josta se ajetaan polttoon hajukaasukattilalle. Tislausprosessin alipaine järjestetään höyryjektorin avulla. Tislauskolonnin alipainetta kontrolloidaan paineensäätöventtiin avulla, joka on hajukaasukeräilylinjassa säätölauhduttimen jälkeen. (Adven 2020.)



Kuva 7. Metanolilaitoksen virtauskaavio Autocad piirroksena (Adven 2020.)

5 Optimointi

Optimoinnilla on tarkoitus etsiä parhain mahdollinen ratkaisu. Optimointi on systemaattinen tapa löytää paras mahdollinen ratkaisu erilaisiin asioihin tai ongelmiin. Teollinen optimointi tarkoittaa sitä, että optimointia hyödynnetään teollisuuden ongelmassa. Teollisella optimoinnilla voidaan vaikuttaa esimerkiksi tuotteen laatuun ja ominaisuuksiin, parantaa tuotantoprosessien tehokkuutta, kustannuksia tai ympäristövaikutuksia. Optimoitavia tavoitteita on yleensä useita ja ne ovat ristiriitaisia keskenään. Useiden tavoitteiden optimoinnissa yleensä yhden tavoitteen parantaminen heikentää jotain toista tavoitetta. Monitavoiteoptimoinnissa optimaalisimman sijaan etsitään parasta kompromissiratkaisua. (Miettinen, K 2023.)

Prosessin optimoinnissa tuotteen laadun parantamiseksi valmistuksessa tulee huomioida prosessi, panosten ja tuotosten datan hyödyntäminen. Tuotteen laatu ei riipu pelkästään raaka-aineiden ominaisuuksista ja teollisten prosessien säästöistä. Tuotteen laadusta merkittävä osa saavutetaan henkilöstön taitojen ja kokemusten avulla. Prosessiteollisuudessa prosessin reaaliaikaisella seurannalla on mahdollisuus parantaa tuotteen laatua sekä välttää vikatilanteilta. (Duchamel, C 2015.)

Metanolinerotusprosessissa optimoinnissa pyrittiin parantamaan tuotteen laatua eri prosessiin syötettyjen parametrien avulla. Prosessin optimoinnissa operointiin käytettiin tehtaalla olevaa Valmet DNA automaatiojärjestelmää. Automaatiojärjestelmällä säädetään säätötekniillisillä ratkaisuilla prosessin eri vaiheita, joilla voidaan mahdollistaa metanolin optimaalinen tuotanto. Automaatiojärjestelmästä saatiin ulos paljon dataa, jota voidaan hyödyntää prosessin optimoinnissa. (Adven 2020.)

6 Regressioanalyysi

Regressioanalyysin avulla voidaan muodostaa matemaattinen malli, jolla voidaan kuvata muuttujien välillä olevia suhteita (Karjalainen 2010, 136.). Usean muuttujan regressiomallilla voidaan tarkastella useiden selitettävien muuttujien välisiä yhteyksiä (Holopainen & Pulkkinen 2008, 275.). Usean muuttujan regressioanalyysissä muuttujien lisääminen nostaa mallin selitysstetta, mutta muuttujia, jotka korreloivat voimakkaasti toistensa kanssa ei tulisi sisällyttää samaan malliin, jotta vältetään mallin tarkkuuden heikkeneminen (Karjalainen 2010, 139.). Selitysstete ilmaisee, kuinka suuren osan riippuvan muuttujan vaihtelusta voidaan selittää regressiomallissa olevien selitettävien muuttujien arvon vaihtelulla. Usean muuttujan regressioanalyysissä mallin analysointiin käytetään korjattua selitysstetta, joka huomio selitettävien muuttujien lukumäärän. Korjattu selitysstete kasvaa, jos uusi selittävä muuttuja parantaa regressiomallia. (Heikkilä 2014, 236.)

Usean muuttujan regressioanalyysissä voidaan arvioida kunkin sisällytetyn muuttujan merkitystä selitettävän muuttujan arvoon. Analyysin avulla tutkitaan, miten hyvin malli kuvaa käytössä olevaa dataa, käyttäen apuna regressiokertoimia ja t-testien tuloksia. Mikäli regressiomallin jokin muuttuja osoittaa pientä kerrointa, tämä viittaa siihen, ettei muuttujalla ole merkittävää vaikutusta selitettävään muuttujaan. Toisaalta, jos muuttujan t-testin arvo on pieni, tämä tarkoittaa ettei muuttujan vaikutusta voida pitää tilastollisesti merkitsevänä. (Nummenmaa, Holopainen, Pulkkinen 2014, 249–252.)

Regressioanalyysin tarkoituksena on löytää sellainen malli, joka perustuu valikoitujen selitettävien muuttujien yhdistelmään. Mallin tavoitteena on selittää mahdollisimman kattavasti ja tarkasti selitettävä muuttujan havaittavissa olevaa vaihtelua ja laajuutta, jolloin voidaan ymmärtää muuttujien vaikutus yhdessä selitettävän muuttujan käyttäytymiseen. (Heikkilä 2014, 227.) Tämän opinnäytetyön metanolilaitoksen datan tutkimiseen käytettiin usean muuttujan regressioanalyysiä, koska sillä pystyttiin havainnoimaan eri säätöpiirien vaikutusta metanolin tiheyteen. Malliin valittiin metanolin erotusprosessin kannalta oleelliset mittauspisteet, joita tarkasteltiin mallissa.

7 Opinnäytetyön tavoite ja tehtävä

Toimeksiantajan metanolin erotuslaitoksella on iso vaikutus tehtaan energiantuotannon osalta, koska metanolin poltolla pyritään vähentämään maakaasun käyttöä maakaasun korkean hinnan takia. Metanoli tuottaa noin yhden megawatin tehon ja yhdessä hajukaasujen kanssa 1,3 megawattia. Metanolin erotuksella on myös suuri merkitys tehtaan päästöille, sillä rikkipitoista metanolia ei voida syöttää jätevedenpuhdistamoon, sen suurien hajuhaittojen vuoksi. Metanolilaitosta on ajettu vain muutamia kuukausia käyttöönoton jälkeen. Opinnäytetyön alussa haasteena oli, ettei metanolin tiheys pysynyt tasaisena, joka vaikutti polttoon menevän metanolin laadun vaihteluun.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli suorittaa metanolinerotusprosessin optimointi yhteistyössä Adven Oy ja MM Kotkamillsin käyttöhenkilöstön kanssa. Optimointi suoritettiin tämänhetkiselletilalle. Opinnäytetyössä oli tavoitteena saada metanoliprosessille mahdollisimman energiatehokas ja optimaalinen ajotapa saavuttaakseen metanolin 80 % väkevyyssaste, joka perustuu prosessissa mitattuun tiheyteen, joka toimii laadullisena mittarina tuotteelle. Tavoitteena optimoinnissa oli saavuttaa 780 kg/m³ metanolin tiheys. Valittu tiheys perustui näytteisiin sekä prosessidataan. Näytteiden perusteella ja järjestelmästä olevien mittauspisteiden perusteella 780 kg/m³ tiheys vastasi noin 80 % metanolipitoisuutta. Optimointi suoritettiin seurantajaksolla sekä koeajoilla, joiden aikana kerättiin dataa prosessissa olevilta mittareilta.

8 Koeajot

Optimointivaiheen koeajosuunnittelun alussa valittiin metanolin erotusprosessille kriittisimmät suureet, jotka vaikuttivat metanolin laatuun. Koeajojen säätimiksi valikoitui kolme säädintä, joilla pystyttiin säätämään metanolierotuslaitoksen likaislauhteen määrää, metanolin tislauskolonnin syötteen lämpötilaa sekä tislauskolonnin alipainetta. Optimoinnin lähtöarvot valittiin laitoksen suunniteltujen käyttöarvojen perusteella. Suunniteltujen käyttöarvojen lisäksi muut arvot valikoituivat, niin että mittausdatan historiasta etsittiin minimi sekä maksimi arvot, joilla skaalattiin prosessille sopivat säätöparametrit.

Koeajossa olevia yhdistelmiä skaalauksen avulla syntyi 48 yhdistelmää, joita haluttiin tarkkailla seurantajaksolla tapahtuvia muutoksia. Koeajojen pituudeksi valikoitui 12 tuntia prosessin parametrimuutosten tasoittumisten vuoksi (liite 2). Prosessin valvonta tapahtui opinnäytetyöntekijän sekä Adven ja MM Kotkamillsin käyttöhenkilöstön kanssa.

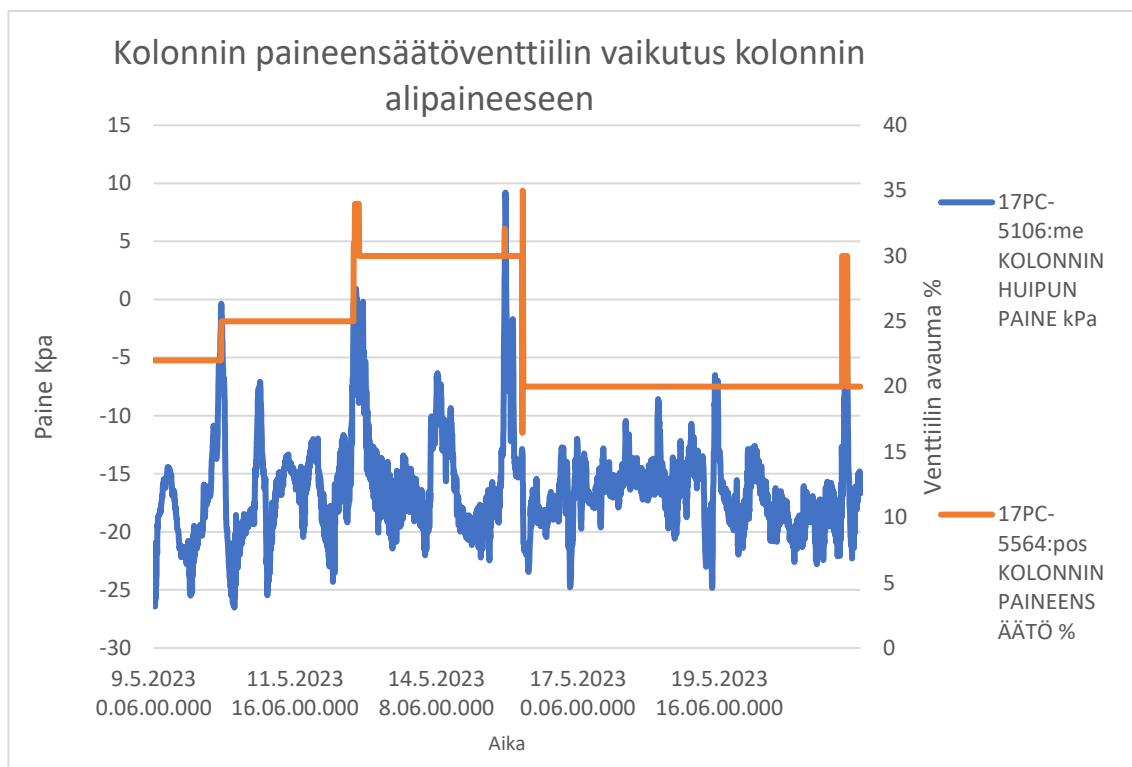
9 Tulokset

9.1 Seurantajakson prosessidata

Seurantajakson sekä koeajojen dataa kerättiin kahdessa osassa. Tämä johtui tuotannollisista haasteista. Koeajodata data kerättiin 8.5–21.5 väliseltä ajalta, jonka aika suoritettiin myös alkuperäiset koeajot. Koeajodataa kerättiin yhteensä noin 360 tunnin ajalta, jonka perusteella saatiin kerättyä hyödyllistä dataa prosessista olevilta mittareilta. Pääsääntöisesti data perustuu lämpötiloihin, paineisiin, massavirtaan, likaislauhteen syötön ja höngän suhteeseen sekä tiheyteen. Minuuttidatasta on muodostettu viiden minuutin liukuva keskiarvo, jolla pystyttiin tasaamaan aikajakson satunnaisvaihtelut.

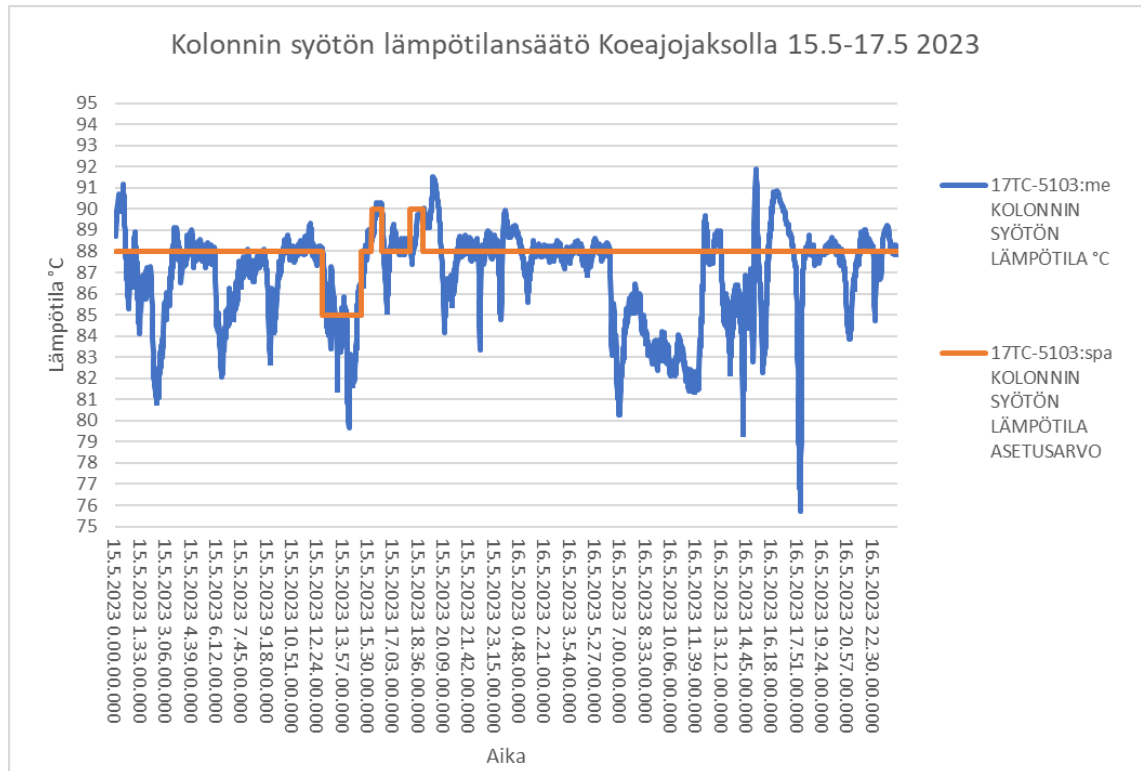
9.1.1 Metanolikolonnin syötön lämpötilan- ja paineensäätö

Kuviosta 2 voidaan huomata, että venttiiliä aukaisemalla paine lähtee nousemaan hyvin nopeasti ja aiheuttaa paine piikin metanolikolonissa. Taas kun venttiilin avaumaa oli pienennetty niin paine ei lähtenyt alentumaan. Alipaineen keskiarvo oli koko seurantajaksolla 17,6 kilopascalialla. Kuviosta huomataan, että alipaine heittelehtii pienimmillään -31 kilopascalialla ja kävi suurimmillaan noin -10 kilopascalissa.



Kuvio 2. Kolonnin paineensäätöventtiilin avauman vaikutus kolonninalipaineeseen seurantajaksolla.

Seurantajakson alussa metanolikolonnin lämpötilansäätö oli 88 °C, joka on myös suunnittelussa käytetty käyttölämpötila. Syötön lämpötilansäätö tehtiin säätölauhduttimella, jonka lämpötila heitteli koko seurantajaksolla. Koeajoissa syötön lämpötilaa nostettiin koeajosuunnitelman mukaisesti 90 °C, joka tapahtui hitaasti.

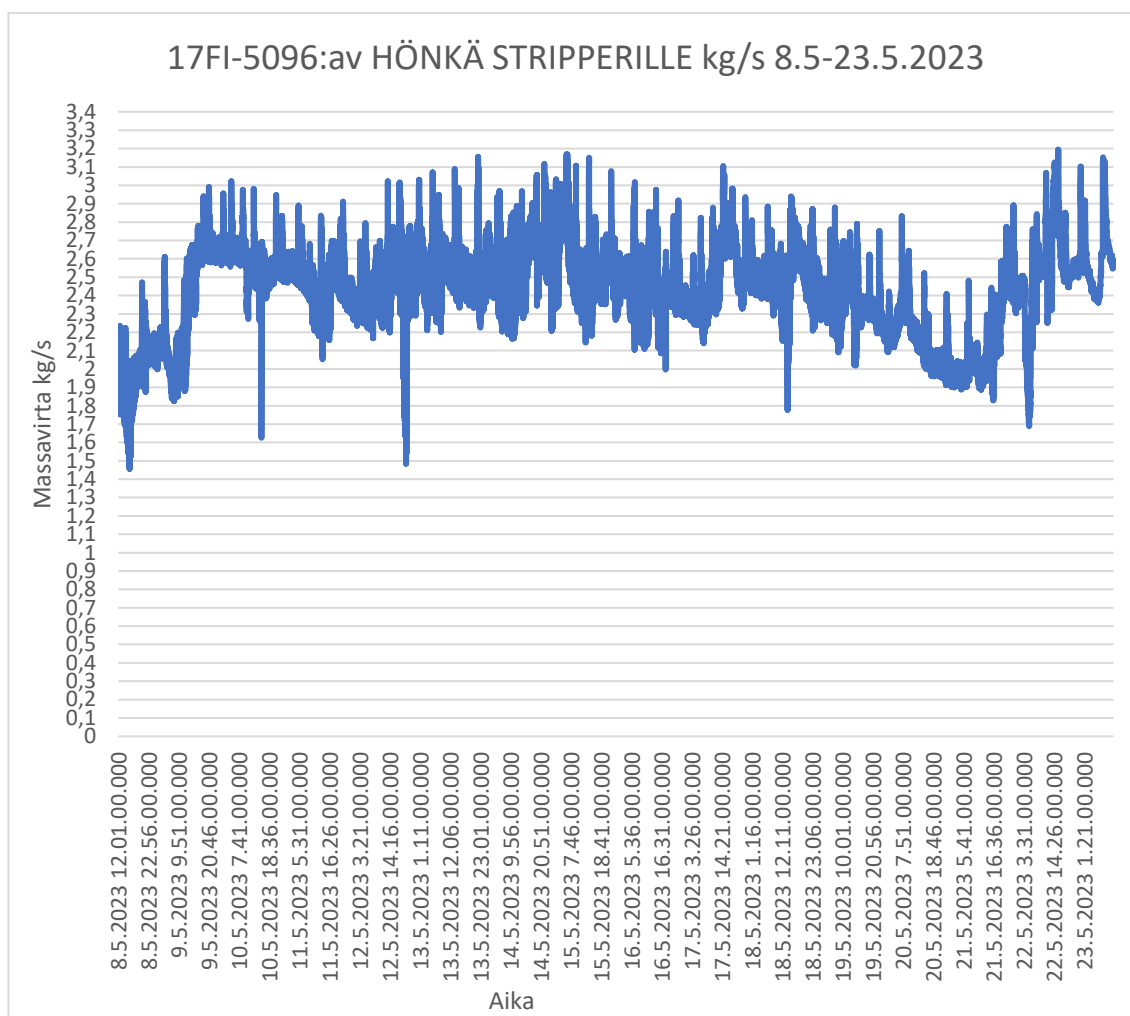


Kuvio 3. Kolonnin syötön lämpötilan parametrien muutosten vaikutukset säätökolonnin lämpötilaan.

Kuviosta 3 voidaan nähdä, että kolonnin lämpötilansäätö ei ole toteutunut asetusarvon mukaisesti. Lämpötilaa kun on säädetty 85 °C, niin lämpötila on lähtenyt laskuun, mutta ei ole tasoittunut vaan heilahdellut todella paljon alle asetusarvon. Syötön lämpötilaa, kun taas on nostettu 90 °C Lämpötila on lähtenyt nousuun, mutta saavutti arvon hitaasti, eikä pysynyt tasaisena. Lämpötilansäätö palautettiin takaisin 88 °C, niin voidaan huomata, että lämpötila on heitellyt ja on käynyt korkeimmillaan 92 asteessa ja alhaisimmillaan noin 76 asteessa.

9.1.2 Stripperin hönkä

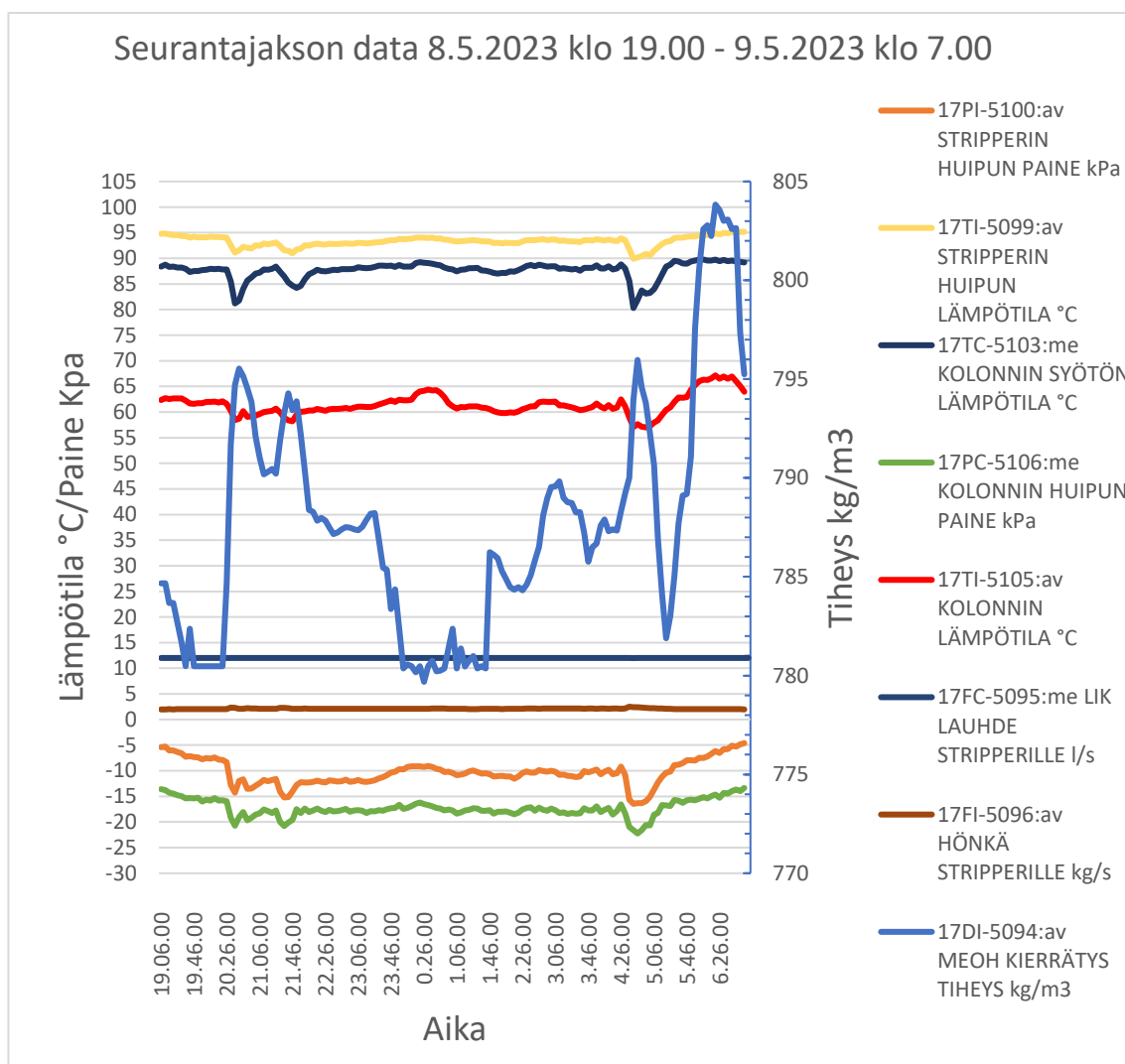
Stripperiin syötettävä sekundäärihöyryn määrä ei pysynyt vakiona. Stripperin höyry tulee haihduttamon seitsemänneltä yksiköltä, joka hyödyntää höyryä ajokuorman mukaan.



Kuvio 4. Haihduuttamolta tulevan höngän määrä stripperille 8.5-23.5.2023.

Kuviosta 4 voidaan huomata, että stripperille tulevan höngän massavirran määrä heittelehti matalimmillaan 1,5 kg/s ja kävi korkeimmillaan 3,2 kg/s. Höngän massavirran keskiarvo oli 15 päivän aikana oli 2,4 kg/s.

Seurantajakson ensimmäinen vaihe aloitettiin 8.5 metanolinerotusprosessin ylösajolla, joka näkyi 12 tunnin aikana tiheyden heittelyinä. Likaislauhteen syöttö asetettiin 12 l/s, jossa syöttö pysyi asetusarvossaan. Metanolin tiheys oli alhaisimmillaan 780 kg/m^3 ja suurimmillaan 804 kg/m^3 . Tiheyden keskiarvo oli 12 tunnin ajanjaksolla 788 kg/m^3 .

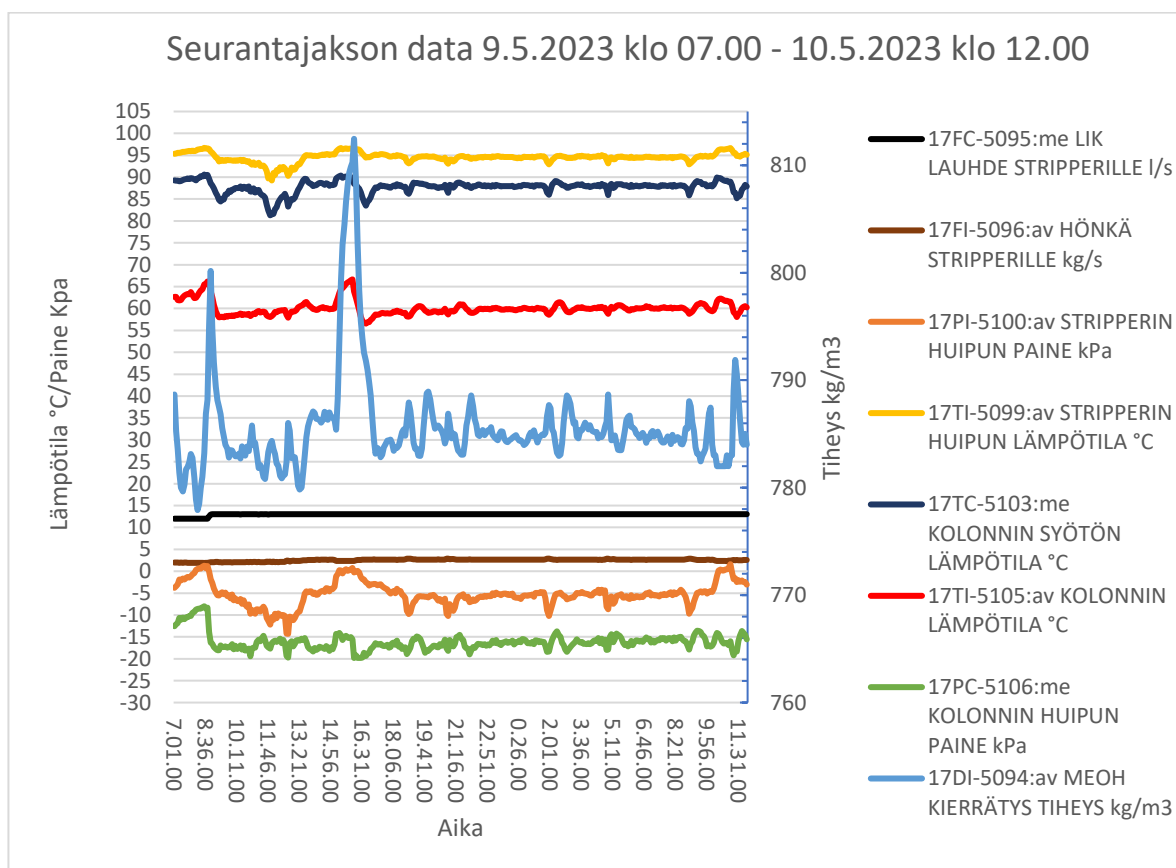


Kuvio 5 Koeajojen seurantajakson data 8.5-9.5.2023.

Kuviosta 5 voidaan havaita, että alipaine on pysynyt -15 ja -20 kilopascalin välillä. Koeajojaksolla suurin muutos tapahtui, kun lämpötila nousi lähes 65 asteeseen ja samalla tiheys laski lähelle 780 kg/m³. Lämpötilan laskeminen aiheutti myös samalla tiheyden nousun.

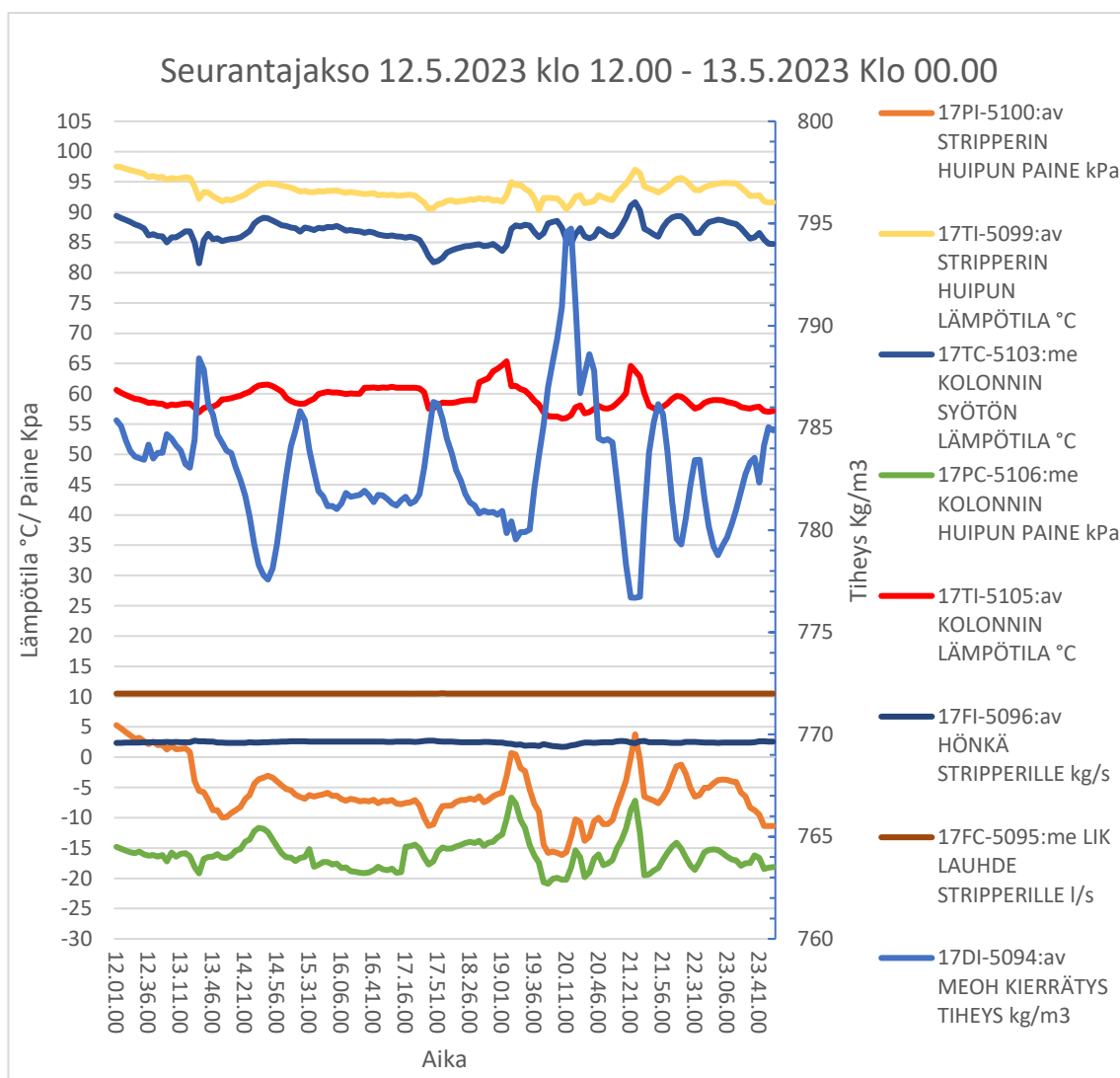
Seurantajaksoilla 9.5–10.5 prosessi saatiin tasoittumaan paremmin muutamia piikkejä lukuun ottamatta. Tällä jaksolla likaislauhteen syöttö nostettiin suunniteltuihin käyttöarvoihin 13,5 l/s. Prosessissa tiheyden korkein piikki kävi lähes 815 kg/m³, jonka aikana myös stripperin huipun paine oli käynyt paineen puolella. Samalla kolonnin lämpötila oli noussut yli 65 °C. Kuviosta 6 voidaan nähdä, että metanolin tiheys alkoi tasaantua, mutta se ei saavuttanut 780 kg/

m³ tiheyttä. Metanolin tiheyden keskiarvo oli ajanjaksolla 786 kg/ m³. Kuviosta nähdään, että kolonnin huipun paine ei saavuttanut -24 kilopascalin arvoa.



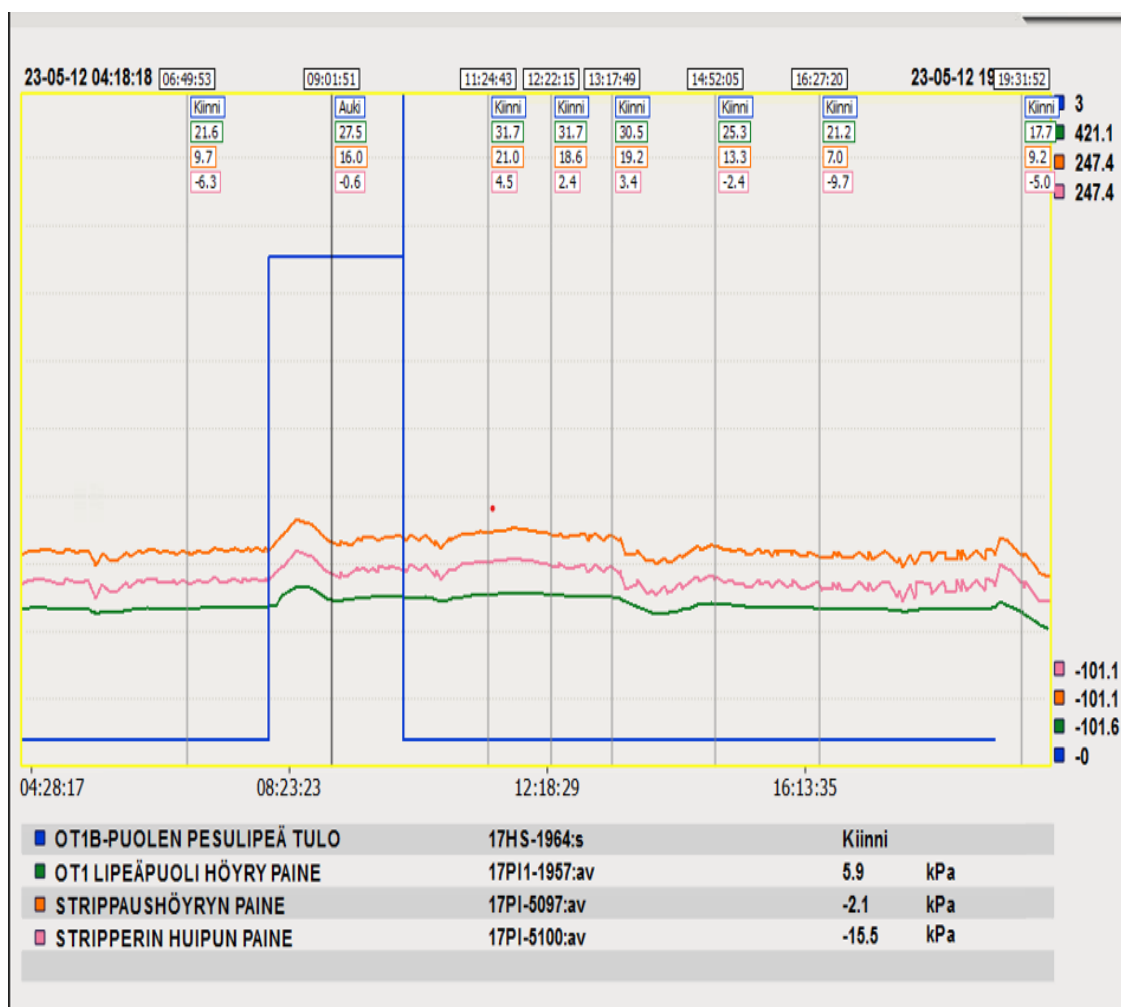
Kuvio 6. Koeajojen seurantajakson data 9.5-10.5.2023.

Seurantajaksoilla 12.5 likauslauhteen syöttöä laskettiin 10,5 l/s, jolloin jatkettiin koeajosuunnitelman mukaisia ajoja. Tällä ajanjaksolla metanolin tiheys heitteli paljon ja stripperi oli lähes puolet ajasta ylipaineen puolella. Vaikka stripperin paine palasi alipaineen puolelle se ei tehnyt suuria muutoksia prosessiin.



Kuvio 7. Koeajojen seurantajakson dataa 12.5-13.5.2023.

Stripperin paineen nousu on johtunut koeajon aikana haihduttamon keskivaiheilla olevan OT haihduttimen pesujaksosta. OT-haihduttimesta lähtevä sekundäärihöyrylinja liittyy suoraan stripperiin.

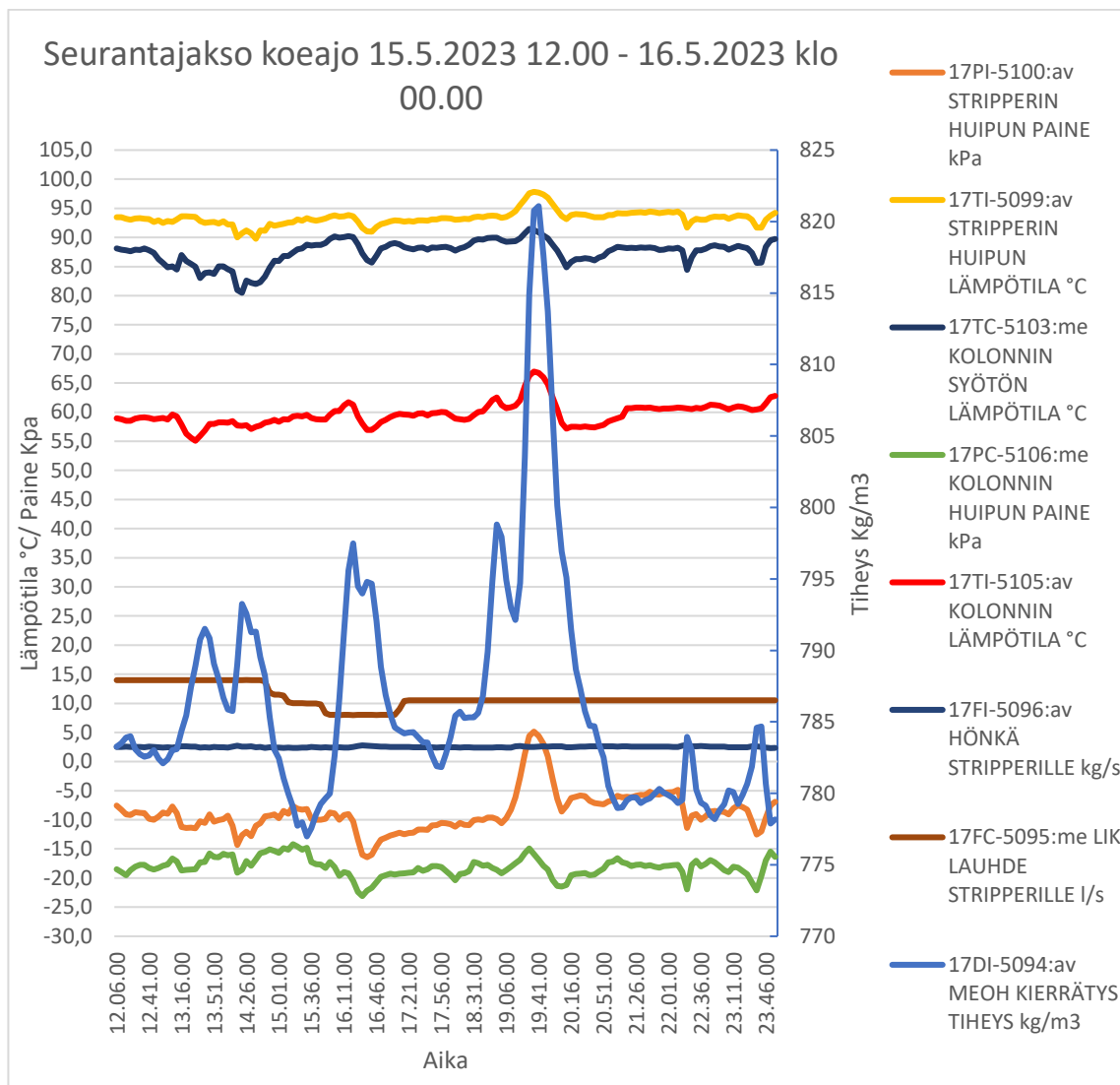


Kuva 8. Haihuttamon OT-haihduksen pesujakson vaikutus stripperin huipun paineen nousuun.

Kuvassa 8. sinistä trendiviivaa esittävä "OT1B-puolen pesuliipeä tulo" kuvaa mustaliipeähaihduksen OT-haihduksen pesuventtiilien avaamaa. Kun pesuventtiili on auki se kuvaa haihduksen pesuajanjaksoa. Kuvasta 8 Voidaan huomata, että ennen haihduksen pesuventtiilin avaamista stripperin huipun paine on pysynyt alipaineen puolella. Kun taas pesujakso on aloitettu, niin stripperin paine on noussut ylipaineen puolelle. Kuvassa olevista hiusviivoista voidaan nähdä, että stripperin huipun paineen alentuminen on tapahtunut hitaasti pesujakson jälkeen.

15.5 alkavalla koeajoksella säädettiin likaislauhteen määrää siten, että olisi saavutettu 22 % suhde höngälle ja likaislauhteelle. Tämä aiheutti metanolin tiheyden vaihtelua, koska likaislauhteen määrää jouduttiin vaihtamaan useasti. Likaislauhteen syöttö laskettiin lopuksi 10,5 l/s. Koeajoksen aikana samalla

yritettiin nostaa kolonnin syötön lämpötilaa, joka nousi hitaasti. Tämä ei kuitenkaan nostanut kolonnin lämpötilaa, jolloin ei pystytty vaikuttamaan metanolin tiheyteen lämpötilan avulla.

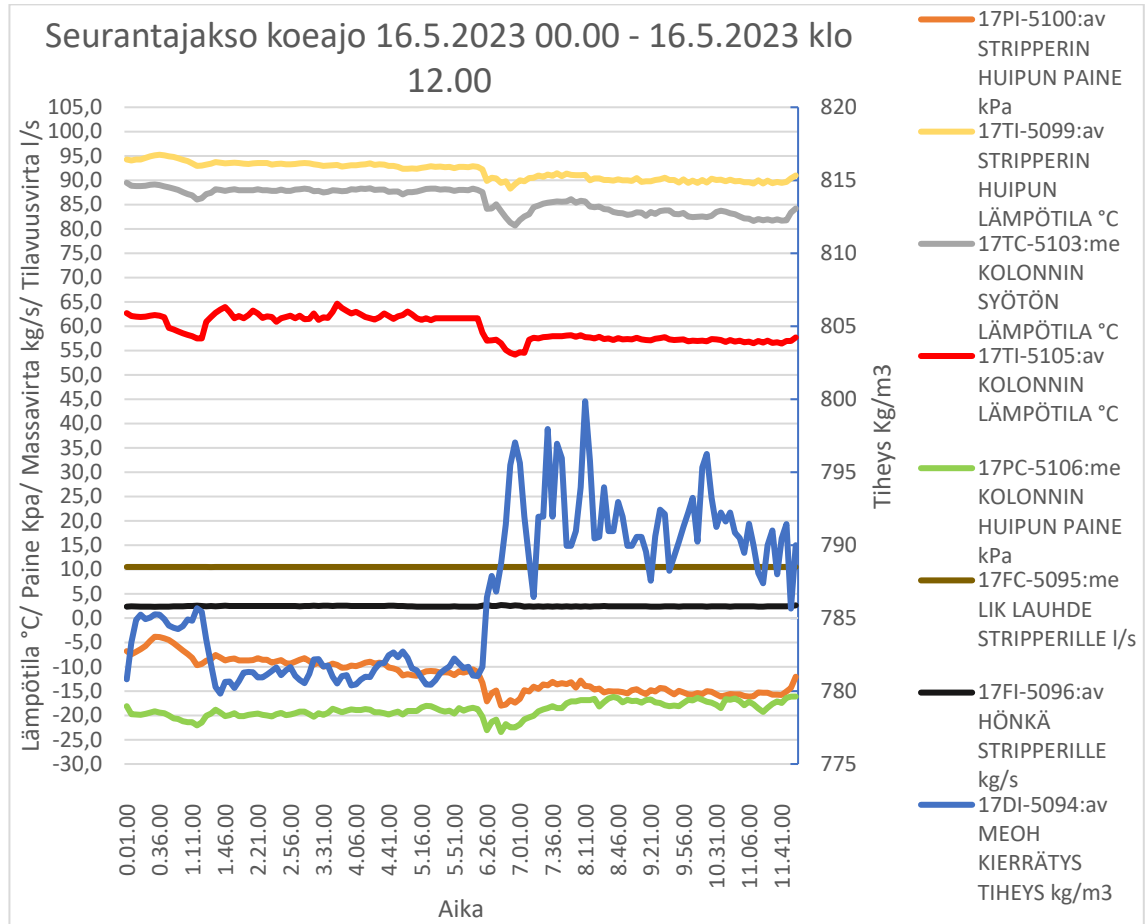


Kuvio 8. Koeajojen seurantajakson data 15.5-16.5.2023.

Kuviosta 8 havaitaan, että stripperin paineen nousu on nostanut metanolin tiheyden yli 820 kg/m³. Metanolin tiheys on laskenut radikaalisti, kun stripperin huipun paine on saatu alipaineen puolelle. Samalla myös metanolikolonnin lämpötila on noussut yli 60 °C.

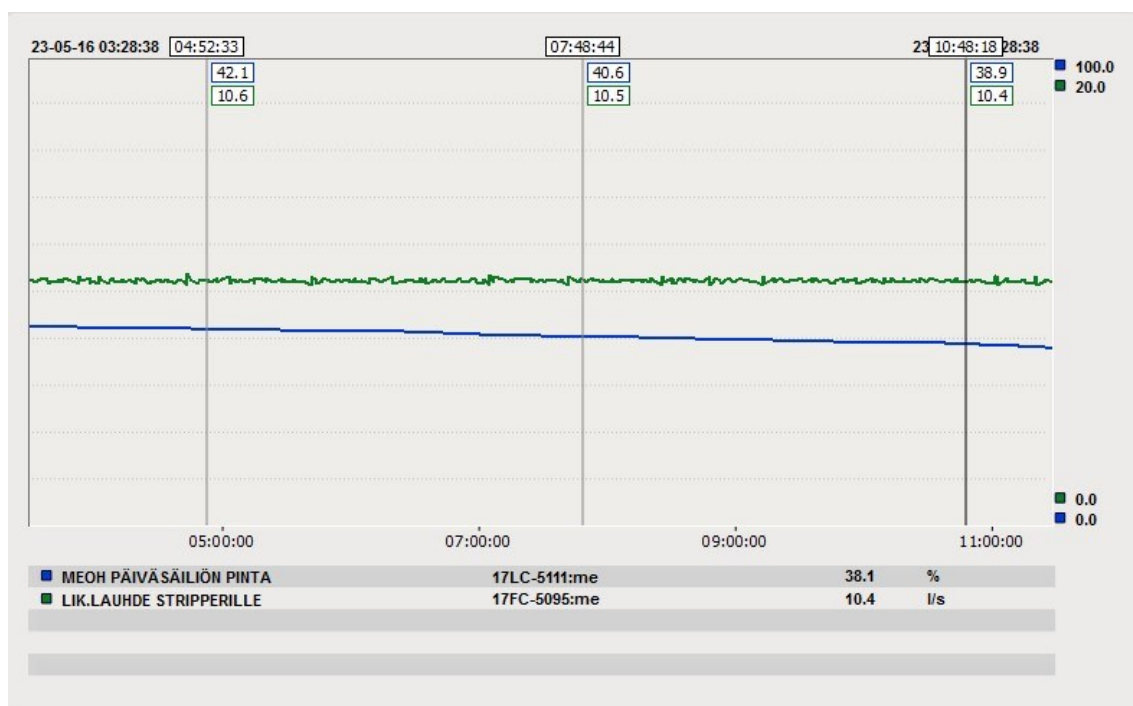
Koeajojaksolla 16.5 likaislauhteen syöttö asetettiin suunnitelman mukaisesti 10,5 l/s. Tällä ajanjaksolla likaislauhteen ja höngän suhde oli keskimäärin 22,5

%. Kolonnin lämpötilan nousi reilu 60°C. Metanolin tiheys laski 780-785 kg/m³ väliin.



Kuvio 9. Koeajojen seurantajakson data 16.5.2023.

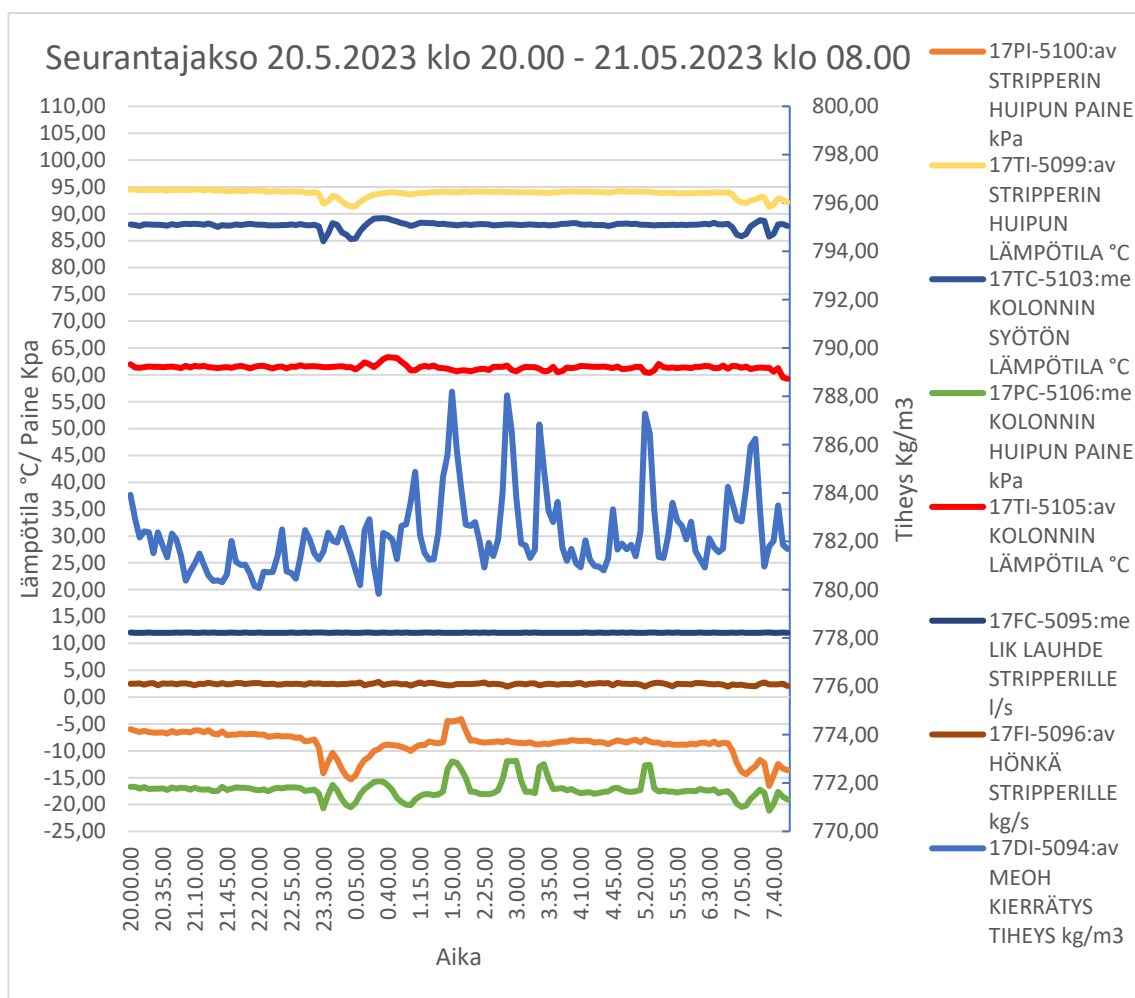
Kuviosta 9 voidaan nähdä, että kun metanolikolonnin lämpötila on lähtenyt nousuun, niin metanolin kierrätyksen tiheys on laskenut alle 785 kg/m³. Metanolikolonnin huipunpaine on ollut lähelle -20 kpa. Kolonnin lämpötila on laskenut alle 60 °C sekä kolonnin huipun paine on lähtenyt nousuun, niin metanolin tiheys on noussut yli 785 kg/m³.



Kuva 9. Likaislauhteen syötön vähentämisen vaikutus metanolin päiväsäiliön pintaan.

Kuvasta 9 nähdään, kun likaislauhteen määrä on ollut 10,5 l/s, niin metanolin päiväsäiliön pinta on laskenut. Tällä ajanjaksolla metanolin tiheys pystyttiin pitämään lähellä 780 kg/m^3 , mutta metanolin päiväsäiliön pinnankorkeutta ei pystytty pitämään vakiona.

20.5 Illalla alkava 12-tunnin koeajojakson aikana metanolin tiheys pysyi $780\text{--}790 \text{ kg/m}^3$ välillä. Tällä koeajojaksolla kolonnin lämpötila pysyi jatkuvasti yli $60 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. Metanolin kierrätyksen tiheys pysyi lähes koko seurantajakson ajan alle 785 kg/m^3 . Likaislauhteen syöttö pidettiin 12 l/s.

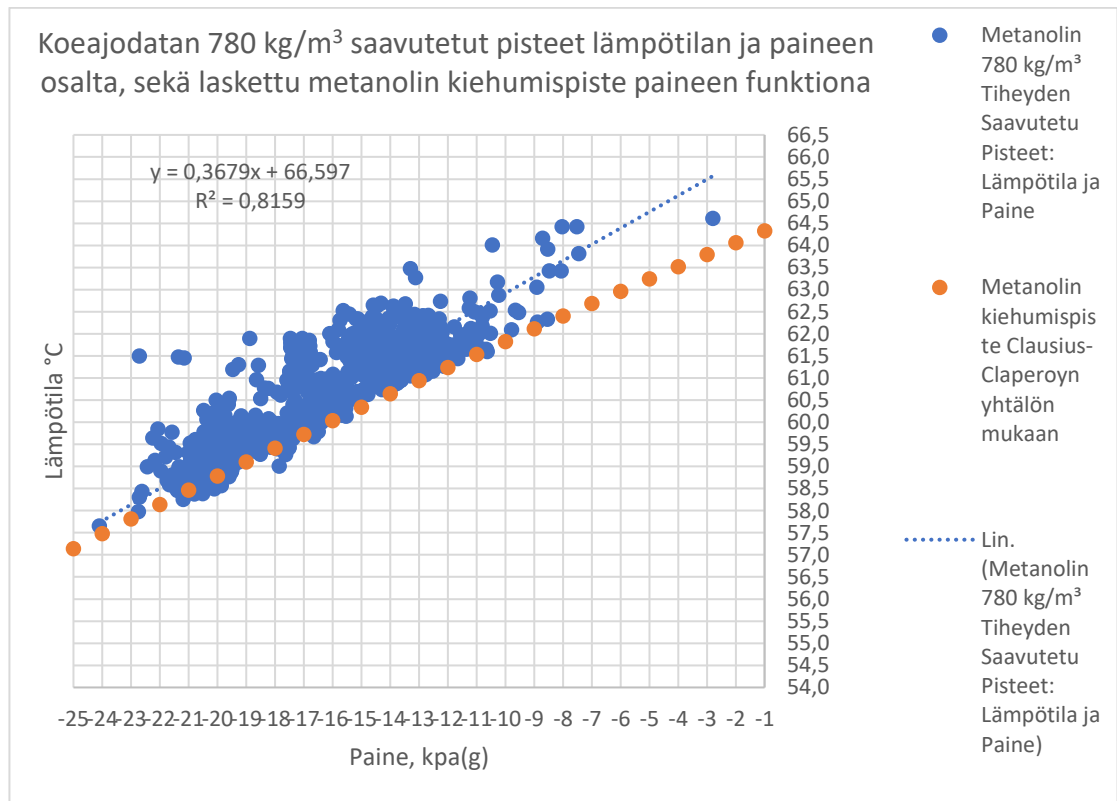


Kuvio 10. Koeajojen seurantajakson data 20.5-21.5.2023.

Kuviosta 10 voidaan havaita, että metanolin tiheys lähti nousuun, kun kolonnin huipun paine lähti nousuun. Kuviosta nähdään, kun kolonnin paine on noussut pienen piikin, niin tiheys on noussut lähes välittömästi. Tällä ajanjaksolla sekundäärihöyryn määrä pysyi keskiarvallisesti 2,5 kg/s. Tällä ajanjaksolla höngän ja likaislauhteen välinen suhde pysyi 22 % lähes koko 12-tunnin ajan.

Metanolin 780 kg/m³ saavutettiin seurantajakson datan perusteella kokonaisuudessaan 1659 kertaa. Kolonnin suurin paine oli saavutetuilla pisteillä noin -3 kilopascalialia ja alhaisin paine oli noin -24 kPa. Lämpötila oli korkeimmillaan noin 64,6 astetta ja matalimmillaan se oli noin 57,5 °C. Metanolikolonnin saavutettujen pisteiden keskiarvo lämpötila oli 60,3 °C ja paine taas -17 kPa.

Clausius-Clapeyronin yhtälöllä tarkasteltiin sen kelpoisuutta 780 kg/m^3 tiheyteen. Kuviossa 11. voidaan huomata, että kaavion selitysaste on 81,6 %. Tämän perusteella malli pystyy selittämään hyvin datan vaihtelun.



Kuvio 11. Saavutetun 780 kg/m^3 datapisteet lämpötila paineen funktiona sekä Clausius-Claperoy'n yhtälön laskettu metanolin kiehumispiste paineen funktiona.

Kaaviosta nähdään, että metanolin 780 kg/m^3 saavutettu tiheys on ollut suurimmilta osin yli laskennallisesti saavutetun Clausius-Claperoy'n yhtälön mukainen.

9.2 Datan tarkastelu Regressioanalyysillä

Tulosten tarkastelussa käytettiin myös usean muuttuja regressioanalyysiä, koska sillä pystyttiin tarkastelemaan muuttujien välistä vaikutusta metanolin tiheyteen. Regressioanalyysin teossa käytettiin Minitab-ohjelmistoa, jota pystytään hyödyntämään erilaisten tilastollisten analyysien teossa.

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
4,73648	75,81%	75,81%	75,79%

Taulukko 2. Regressioanalyysin mallin yhteenveto.

Taulukosta 2. S kuvaa mallin data-arvojen keskihajontaa eli se kertoo arvojen välisen etäisyyden (Minitab 2023.). S-arvo oli 4,74 pieni, joka tarkoittaa, että malli pystyy selittämään suuren osan siitä mitkä muuttujat vaikuttavat metanolin tiheyteen. Taulukossa R-sq kuvaa selityksastetta eli se mittaa kuinka suuri osa vastemuuttujan varianssista selittyy regressioanalyysillä. Eli selityksaste kertoo sen mitä suurempi arvo sitä suuremman osan malli selittää varianssista. (Minitab 2023.) Taulukosta nähdään, että regressioanalyysin selityksaste on 75,81 %, joka tarkoittaa mallin soveltuu melko hyvin dataan. Tällöin tällä analyysillä pystytään selittämään suuren osan metanolin tiheyden muutoksista. Kuitenkin huomiona, ettei malli pysty selittämään täysin metanolin tiheyttä.

Mallin ulkopuolella on vielä 24,19 %, jotka selittävät metanolin tiheyden muuttumista. R-sq(adj) eli korjattu selityksaste on tilastollinen mittari, joka tarjoaa tarkemman arvion regressiomallin sovittamisen laadusta kuin perinteinen selityksaste. Korjattu regressioanalyysi ottaa huomioon sekä mallin kyvyn selittää vastemuuttujan vaihtelua että selittävien muuttujien määrän. Se korjaa selityksasteen puutteen, koska se rankaisee siitä, jos malliin lisätään hyödytön muuttuja. (Minitab 2023.)

Regressioanalyysissä havaittiin, että metanolin tiheyteen vaikuttavia selittäviä muuttujia tarkastellessa selityksaste, mikä osoitti, että noin 75,81 % tiheyden vaihtelusta selittyi käytetyillä selittävillä muuttujilla. Kuitenkin tarkemman kuvan saamiseksi mallin sovittamisesta otettiin huomioon myös korjattu selityksaste, joka oli identtinen selityksasteen kanssa. Korjatun selityksasteen arvo 75,81 %.

Mittari arvioi mallin ennustekykyä uusille havaintoarvoille, joita ei ole vielä lisätty. Se on tärkeä erityisesti ennustamisen kannalta. Korkea ennustettavuus tarkoittaa, että malli on hyvä ennustamaan uusia arvoja. (Minitab 2023.)

Analyysin tulokset paljastivat, että regressiomallin ennustustarkkuutta, kuvattuna oli 75,79 %. Tämä tarkoittaa, että vastemuuttujan varianssista malli pystyy selittämään ja ennustamaan käytetyn regressiomallin avulla. Korkea ennustettavuusaste viittaa siihen, että malli pystyi antamaan melko tarkkoja ennusteita metanolin tiheydestä uusille tai tuntemattomille havainnoille.

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	644,41	2,62	246,22	0,000	
HÖNKÄ STRIPPERILLE kg/s	-0,051	0,105	-0,48	0,629	1,42
LIK LAUHDE STRIPPERILLE l/s	0,2914	0,0146	19,90	0,000	1,64
STRIPPERIN HUIPUN PAINE kPa	0,4612	0,0129	35,70	0,000	5,98
STRIPPERIN HUIPUN LÄMPÖTILA °C	-0,0145	0,0380	-0,38	0,703	7,89
KOLONNIN SYÖTÖN LÄMPÖTILA °C	-1,0391	0,0179	-57,95	0,000	3,99
KOLONNIN HUIPUN PAINE kPa	-1,8244	0,0150	-121,41	0,000	2,63
KOLONNIN LÄMPÖTILA °C	3,3998	0,0136	249,42	0,000	2,36

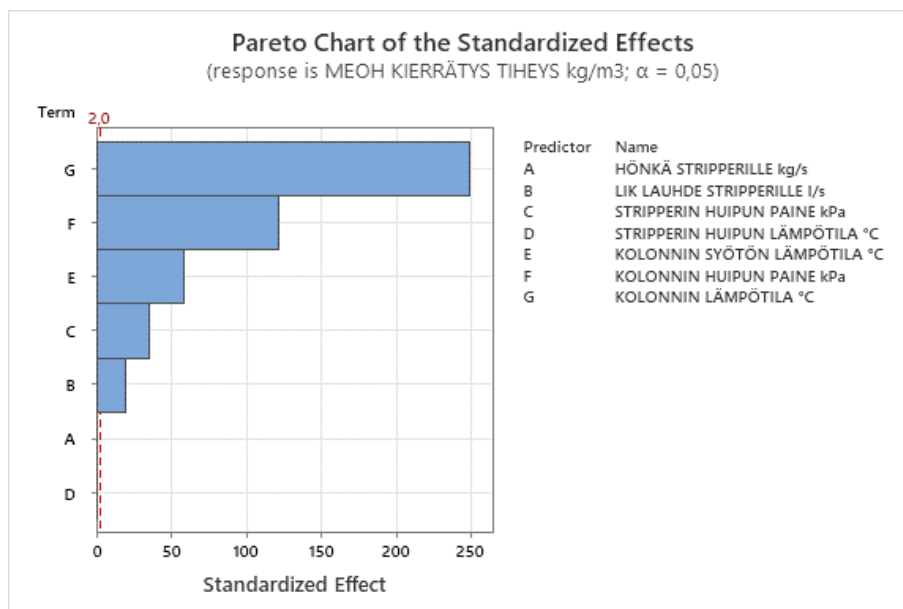
Taulukko 3. Regressioanalyysin muuttujien vaikutus metanolin tiheyteen.

Taulukossa 3. voidaan nähdä regressioanalyysin kertoimet. Coef lyhenne kertoo jokaisen muuttujan kertoimen. Regressioanalyysissä kertoimet kuvaavat selitettävien muuttujien vaikutusta vastemuuttujaan. Constant kuvaa mallin vakiokerrointa. Taulukossa nähdään, että suurin negatiivinen kerroin on kolonnin huipunpaineella, joka on -1,8244. Analyysin perusteella ilmenee, että jos kolonnin hupun paine kasvaa yhden kilopascalin, niin metanolin tiheys pienenee. Suurin positiivinen vaikuttaja on kolonnin lämpötilalla, jonka kerroin on 3,3998. Regressioanalyysin perusteella, kun kolonnin lämpötila nousee yhdellä asteella niin metanolin tiheys nousee tässä tapauksessa 3,3998 yksikön verran.

SE Coef kuvaa kertoimen standardivirhettä, joka kertoo kerroinestimaattien välisen vaihtelun. Taulukosta 3. voidaan havaita, että lähes kaikilla taulukon

muuttujista on matala standardivirhe. Muuttujien pieni standardivirhe tarkoittaa, että kertoimen arvioitu arvo on tarkka. T-value eli T-arvo kuvaa kertoimen ja keskivirheen välistä suhdetta. Taulukon 3 perusteella stripperin huipun lämpötilalla on pienin t-arvo, jonka perusteella sen vaikutus riippuvaan muuttujaan ei ole tilastollisesti merkitsevä. Suurin t-arvo oli kolonnin lämpötilalla, jolla oli merkittävin vaikutus riippuvaan muuttujaan. P-value kuvaa P-arvoa, joka kuvaa selitettävien muuttujien samanaikaista vaikutusta vastemuuttujaan. P-arvoilla voidaan tarkastella kuinka merkittäviä muuttujat ovat. Eli mitä pienempi P-arvo sitä suurempi vaikutus sillä on.

Taulukosta nähdään, että monella muuttujalla P-arvo 0,00, joka kertoo sen että monella muuttujalla on merkittävä vaikutus metanolin kierrätyksen tiheyteen. Kaaviosta havaitaan myös, että esimerkiksi stripperille syötettävän höngän P-arvo on 0,629 ja stripperin huipun lämpötilan P-arvo on 0,703.



Kaavio 1. Pareto kaavio, joka kertoo regressioanalyysin muuttujien vaikutuksen suurimmasta pienimpään.

Pareto-kaavio näyttää muuttujien vaikutusten absoluuttiset arvot suurimmasta vaikutuksesta pienimpään. Kaaviossa näkyy viiteviiva, joka kertoo mitkä vaikutukset ovat tilastollisesti merkitseviä. Kaaviossa tilastollisen merkitsevyyden viiteviiva riippuu merkitsevyydestä, joka on merkitty kaavioon α -kirjaimella. Kaaviossa näyttää, että merkitsevyyden taso 0,05. (Minitab 2023.)

Pareto-kaaviosta näkee, että kolonnin lämpötilalla on suurin merkitys metanolin tiheyteen, jonka jälkeen tulee kolonnin huipun paine. Kaaviosta huomataan, että stripperin huipun lämpötilalla sekä stripperiin tulevalla höngällä ei ole tilastollista merkittävyyttä metanolin tiheyteen.

10 Pohdinta

10.1 Tulosten tarkastelu

Seurantajakson aikana metanolilaitoksessa tehdyt koeajot kohtasivat useita teknisiä haasteita. Erityisesti metanolikolonnin syötön lämpötilansäätö ei toiminut niin tehokkaasti kuin oli suunniteltu. Tämä heikensi prosessin tehokkuutta ja esti koeajosuunnitelman määrittämien lämpötilaparametrien tavoittamisen. Lisäksi metanolikolonnin paineensäätö oli haastavaa, sillä kolonnin paineensäätöventtiili ei auttanut kolonnin paineensäätöön. Myöskään ejektorin käyttämä paineensäätö ei ollut riittävä kolonnin paineenhallintaan.

Nämä säätötekniset haasteet johtivat siihen, ettei koeajosuunnitelman mukaisia parametreja voitu saavuttaa tavoitellulla tavalla. Tämä ilmeni erityisesti siinä, että prosessin lämpötiloja ja paineita oli vaikeaa pitää tasaisina, mikä heikensi prosessin vakautta ja ennustettavuutta. Yksi merkittävä haaste oli myös stripperille tulevan sekundäärihöyryn, eli höngän hallinnan puute.

Seurantajakson aikana havaittiin, että metanolikolonnin paineen säätely ei toiminut odotetulla tavalla. Useita yrityksiä tehtiin säätämällä kolonnin painetta käyttämällä metanolikolonnin paineensäätöventtiiliä sekä höyryejektoria, mutta nämä säätötoimenpiteet eivät tuottaneet toivottua pysyvää vaikutusta paineeseen. Erityisesti kun höyryejektorin venttiiliä avattiin, se aiheutti toistuvasti lyhytaikaisia painepiikkejä kolonnin huipulla, mikä häiritsti tislauksen tasapainoa. Vastaavasti kun venttiilin avausta pienennettiin, ei samanlaista paineen muutosta tapahtunut.

Seurantajakson aikana kerätyn datan perusteella havaittiin, että tislusprosessissa kolonnin paineensäätö ei pysynyt tasaisena. Tämä epätasaisuus alipaineessa aiheutti jatkuvaa heilahtelua, mikä vaikutti suoraan tislusprosessin tasaisuuteen ja tehokkuuteen. Tämä näkyi myös metanolin tiheyden suurena vaihteluna. Seurantajaksolla ei päästy metanolikolonnille suunnitelluille käyttöarvoille, joka on -24 kilopascalialla.

Tislusprosessin tehokkuuden kannalta on kriittistä ylläpitää vakiota alipainetta. Kun alipaine vaihtelee, niin vakuumitislus ei pysy tasaisena, mikä johtaa tuotteen laadun vaihteluun. Tässä tapauksessa epätasainen alipaine vaikutti erityisesti metanolin tiheyteen. Metanolin kiehumispiste on riippuvainen paineesta ja riittävästä lämpötilasta, jossa aine voi erottua. Regressioanalyysi paljasti, että metanolin tiheys on suuresti riippuvainen kolonnin huipun paineesta, joka oli tiheyteen vaikuttavista tekijöistä toiseksi merkittävin.

Regressioanalyysi osoittaa, että metanolikolonnin lämpötila vaikuttaa merkittävästi metanolin tiheyteen, mikä on havaittavissa myös seurantajakson aikana tuotetusta datasta. Erityisesti kun metanolikolonnin lämpötila on kohonnut lähelle metanolin kiehumispistettä normaalissa ilmanpaineessa, samalla kun kolonnin paine on säilynyt -15 ja -19 kilopascalin välillä, metanolin tiheys on havaittu laskevan lähelle arvoa 780 kg/m^3 . Tämä korostaa, että metanolikolonnin lämpötilan säätely on keskeinen tekijä metanolin tiheyden optimoinnissa, sillä lämpötilan muutokset vaikuttavat metanolin tiheyteen.

Seurantajakson datan havainnot tukevat kirjallisuudesta saatua tietoa tislusprosessien herkkyydestä paineen ja lämpötilan vaikutusta lopputuotteen laadun suhteen. Vakaa alipaine sekä riittävä lämpötila ovat kriittisiä parametreja tislusprosessin hallinnassa, jotta saavutetaan haluttu tuotteen laatu (Lieberman 2014, 65–73.).

Seurantajakson aikana kerätty data osoitti, että alussa oletettu merkitys stripperin likaislauhteen ja höngän suhteelle metanolin laadun kannalta ei ole niin suuri kuin alun perin ajateltiin. Tarkempi analyysi, erityisesti

regressioanalyysin avulla paljasti sen, että stripperille tulevan sekundäärihöyryn eli höngän, määrällä ei ole olennaista vaikutusta metanolin tiheyteen. Toisaalta likaislauhteen syötön määrällä oli tilastollisesti merkittävä vaikutus.

Kirjallisuudesta saadun tiedon perusteella strippausprosessi suunnitellaan, niin että tulevan likaislauhteen ja sekundäärihöyryn suhde tulisi olla noin 20 %, mutta tätä ei voitu todentaa seurantajakson aikana. Myös toimeksiantajan stripperin suunniteltujen käyttöarvon perusteella suhteen tulisi olla 22 %, jotta saavutetaan hyvä erotuskyky.

Regressioanalyysin perusteella korostuu, että metanolikolonnin toiminta ja sen parametrit ovat kriittisempiä metanolin laadun ylläpitämisen kannalta. Vaikka stripperin erotuskykyä oli haasteellista arvioida koko seurantajakson ajan, niin tiettyjä merkittäviä havaintoja saatiin seurantajaksolla. Kun stripperin huippupaine siirtyi ylipaineen puolelle, se aiheutti muutoksia tislusprosessissa. Kolonnin paine, lämpötila ja metanolin tiheys alkoivat nousta jyrkästi, mikä osoittaa stripperin toiminnalla on vaikutusta koko loppuprosessin toimintaan. Metanolilaitoksen toimintaan vaikuttaa suuresti myös haihduttamon toiminta, sillä metanoliprosessiin tuotu energia tulee haihduttamon väkevästä päästä.

Seurantajakson aikana analysoidusta Tuotemetanolinäytteestä havaittiin, että analyysin perusteella näytteessä oli 71,7 % metanolia (liite 3). Tämä osoittaa, että metanolinerotusprosessissa on onnistuttu poistamaan vettä tehokkaasti, jättäen tuotemetanoliin vain noin 4,3 % vettä. Lisäksi näytteestä löytyneet korkeat terpeenipitoisuudet viittaavat siihen, että metanolin mukana erottuu liiallisia määriä terpeenejä, jotka eivät tyypillisesti kuulu tuotemetanoliin näin suurissa määrin. Tämä aiheuttaa myös haasteita metanolin laadun suhteen.

10.2 Yhteenveto ja jatkokehitysmahdollisuudet

Opinnäytetyön tavoitteena oli optimoida metanolin laatua ja saavuttaa 780 kg/m³ tiheys prosessiparametreja säätämällä. Metanolinerotusprosessin hallittavuus on seurantajakson perusteella hyvin haastavaa, joka voidaan todeta seurantajakson saadusta datasta. Metanolin laadun parantamisessa prosessia

tulisi kehittää, niin että metanolikolonnin lämpötila ja paine pystyttäisiin pitämään vakaampana, jolloin metanolin erotus myös olisi tasaisempaa. Kun metanolikolonnin lämpötila oli alle metanolin kiehumispisteen, niin datan perusteella pystyttiin huomaamaan, ettei energiaa tule tarpeeksi metanolikolonnein metanolin erottumiseksi. Tämä näkyi tiheyden kasvuna useasti, joka pystyttiin havaitsemaan prosessidatasta. Kolonnin lämpötilan kontrolloinnin parantamiseksi tulisi parantaa säätölauhduttimen lämpötilan säädettävyyttä. Tähän tulisi tehdä tarkastelua lauhduttimen vesijärjestelmän suhteen.

Kolonnin paineensäätöä voitaisiin parantaa vaihtamalla paineensäätöventtiilin paikka metanolilauhduttimen sijaan säätölauhduttimen ja metanolikolonnin väliin, jolloin pystyttäisiin kontrolloimaan kaasun määrää kolonnissa. Teoria pohjan mukaan muutoksella pystyisi myös kontrolloimaan samalla metanolin konsentraation määrää kolonnissa, jolloin voidaan parantaa metanolin pitoisuutta lopputuotteessa. Paineensäätöventtiilillä pystyttäisiin myös hallitsemaan haihduttamolta tulevat kaasumäärät, jolloin tislusprosessi ei heiluisi. Toimeksiantajan tislusprosessissa ei ole huippulauhdutinta. Tämä poikkeaa tavanomaisesta tislusprosessista, joten olisi tärkeää tehdä jatkoa varten selvitys siitä, miten huippulauhduttimen puuttuminen vaikuttaa tislusprosessin tehokkuuteen, kontrollointiin sekä lopputuotteen laatuun.

Metanolilaitoksen tehokkuuden ja tasaisuuden varmistamiseksi on tärkeää kiinnittää huomiota haihdutusprosessin toimintaan. Koeajojen aikana havaittiin, että erityisesti seitsemännen yksikön pesut nostivat painetta koko metanoliprosessissa, mikä osoittaa, että haihduttamon väkevän pään toiminnalla on merkittävä vaikutus sekä strippausprosessiin että tisluskolonnin toimintaan. Tämän vuoksi olisi olennaista tarkastella uudelleen ja kehittää väkevän pään yksiköiden pesuprosesseja siten, että ne eivät haittaisi metanolin erotusprosessia. Optimoimalla haihdutinyksiköiden pesuprosesseja, voisi olla parantava vaikutus koko metanoliprosessin paineenhallintaan. Haihduttamon toimintaan tulisi tarkastella erityisesti ajoparametrien osalta viimeisiä yksiköitä, että yksiköiden lämpötila, paine sekä virtausmäärät pystyttäisiin vakioimaan.

Näillä toimenpiteillä pystytään vaikuttamaan erityisesti stripperiin tulevaan kaasumäärään.

Regressioanalyysin tulokset antoivat selkeitä jatkokehityskohteita, joiden avulla voidaan kehittää jatkossa metanoliprosessia eteenpäin. Myös regressioanalyysi antoi hieman ristiriitaista tulosta, sillä esimerkiksi analyysin perusteella metanolikolonnin huipunpaineen kertoimen perusteella metanolikolonnin huipunpaineen nousu laskisi metanolin tiheyttä. Tämä voidaan kuitenkin huomata seurantajakson datasta, että paineen nousu nosti metanolin tiheyttä. Teorian perusteella alipainetislauksessa mitä alempi alipaine sitä paremmin tislattava aine erottuu. Samoin myös metanolikolonnin lämpötilan kertoimen perusteella lämpötilan noustessa metanolin tiheys kasvasi. Datan perusteella kolonnin lämpötilalla ja tiheydelle on osittaista korrelaatiota näiden kahden mittarin välillä, joten regressioanalyysin tuloksia pitää myös tarkastella kriittisesti.

Clausius-Clapeyronin yhtälön avulla haluttiin tarkastella, että miten metanolin kiehumispiste muuttuu paineen laskiessa. Koeajojen perusteella huomattiin, että yhtälö on riittävän tarkka tuotemetanolille. Yhtälöä pystyy hyödyntämään tulevaisuudessa metanolilaitoksen käytönaikaisessa toiminnassa, joka toimii myös hyvänä tukena operaattoreille.

Opinnäytetyön varsinaiseen tavoitteeseen ei päästy, koska prosessissa on paljon vaikuttavia tekijöitä, mitä ei pystytty vakioimaan. Tämä teki opinnäytetyöstä haastavan ja oli opettavainen kokonaisuus. Koeajojen perusteella tiheyttä ei pystytty parantamaan, mutta tulosten perusteella löydettiin ongelmakohtia, joihin tulevaisuudessa tulee perehtyä paremmin ja miettiä ratkaisuita, joilla saadaan vakioitua prosessille vaaditut parametrit.

Lähteet

- Adven Oy. 2020. Haihduttamon koulutusmateriaali – osa 3 Metanolilaitos. Adven sisäinen asiakirja.
- Bajpai, P. 2017. Pulp and paper industry: Chemical Recovery. Amsterdam: Elsevier.
- Carl Roth. 2022. Käyttöturvallisuustiedote, metanoli <https://urly.fi/35Kz> 25.3.2023
- Dahl, O. 2008. Environmental Management and Control, Totally updated version. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association
- Duhamel, C, Ren. L, Tchernev, Vincent. B. 2015. An industrial process optimization approach based on input and output statistical data analysis. IFAC. <https://urly.fi/36sZ> 3.12.2023
<https://energiatehokkuussopimukset2017-2025.fi/kotkamills-uusi-haihduttamo-leikkaa-hoyrynkulutusta/>: Uusi haihduttamo leikkaa höyrynkulutusta 6.12.2023
- Forest.fi 2023. Sanasto. Mekaanisen massan valmistus. <https://forest.fi/fi/sanasto/mekaanisen-massan-valmistus-manufacturing-of-mechanical-pulp/> 27.12.2023
- Forestbiofacts. 2021. Continuous cooking. <https://forestbiofacts.com/pulping-and-biorefining/kraft-pulping/pulping-technologies-2/continuous-cooking/> 28.12.2023.
- Green. W. Don & Southard. Z Marylee. 2019. perry's chemical engineers' handbook ninth edition. McGraw-Hill Education. ISBN: 978-0-07-183409-4
- Heikkilä, T. 2014. Tilastollinen tutkimus. Helsinki: Edita.
- Herbert, S. 2006. Handbook of Pulp. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 3-527-30999-3
- Holopainen, M & Pulkkinen, P. 2008. Tilastolliset menetelmät. WSOY oppimateriaalit.
- Jobson, M. 2014. Chapter 6 – Energy Considerations in Distillation. Distillation: Fundamentals and Principles. Academic Press. ISBN 9780123865472
- Karjalainen, L. 2010. Tilastotieteen perusteet. Pii-kirjat.
- KnowPulp 2022. <http://www.knowpulp.com/www/suomi/kps/ui/knowpulp.htm>. 12.12.2023
- Kotkamills. 2023. Yrityksen historia. <https://kotkamills.com/history/>. 12.12.2023
- Lieberman, E., Lieberman N. 2014. A Working Guide to Process Equipment. Fourth Edition.
- Mayr-Melnhof. 2023. Mission & values. <https://www.mm-boardpaper.com/en/company/mission-and-values/> 6.12.2023
- Miettinen, K. Ei päiväystä. Teollinen optimointi. Verkkojulkaisu. Jyväskylän yliopisto. <http://users.jyu.fi/~miettine/teoloptposter.pdf>. 6.12.2023
- Minitab. Model of summary table for Fit Regression Model. <https://support.minitab.com/en-us/minitab/21/help-and-how-to/statistical-modeling/regression/how-to/fit-regression-model/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/model-summary-table/> 20.12.2023

- Nummenmaa, L, Holopainen, M, Pulkkinen, P. 2014. Tilastollisten menetelmien perusteet. Helsinki: Sanoma Pro
- Physical Sciences Department, College of Science, Pamantasan ng Lungsod ng Maynila General Luna St., Intramuros, Manila. Ei päiväystä.
Clausius-Clapeyron Equation. Verkkojulkaisu.
https://www.academia.edu/76349157/Clausius_Clapeyron_equation
10.10.2023
- Pihkala, J. 2018. Prosessitekniikka, Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit. Opetushallitus.
- Rantasalo, T. 2014. Höyryjärjestelmän pelisimulaattorikonsepti. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.
<https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/98469/Diplomityö%20Tee%20Rantasalo.pdf?sequence=2>
- Roberts, R. & Medina, E. 2013. Methanol safe Handling Manual.
<https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/06/Methanol-Safe-Handling-Manual-Final-English.pdf> 22.12.2023
- Ruotsalainen, E. 2021. Sulfaattisellun valmistuksen sivuvirtojen hyödyntäminen. Kandidaattityö. Oulun yliopisto. <http://jultika.oulu.fi/files/nbnfioulu-202107038779.pdf>
- Seader, J. D., Henley, E. & Roper, D. 2010. Separation Process Principles. 3. painos. Yhdysvallat: John Wiley & Sons, Inc.
- Smith, R. 2005. Chemical Process Design and Integration. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England.
- Tikka, P. 2008. Papermaking science and technology. Book 6, Chemical pulping. Part 2, Recovery of chemicals and energy. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association.
- Valtanen, E. 2019. Tekniikan taulukkirja. 22. painos Genesis-kirjat Oy.
- Zhu, J., Liu, P., Yoon, S., Chai, X. & Thomas. J. 1999. Institute of Paper Science and Technology Atlanta, Georgia.
<https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/3063/tps-801.pdf?sequence=1&isAllowed=y> 30.11.2023

Näytteen tiedot:		14.2. Likaislauhde	
Näytekuvaus:		Muut nestemäiset materiaalit	
Saapumispv:		17.03.2023	Tutkimus alkoi : 17.03.2023
Näyte-erän kommentti:		Fenolin ja kresolien määritysrajoja kohotettu näytteen sisältämien terpeenien aiheuttamien spektraalisten häiriöiden vuoksi.	
			Tulos (µg)
W206E	W2	1,2-Dikloorietaani Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
(a)		1,2-Dikloorietaani	<0,45 µg/l
W200D	W2	Asetoni	
		Asetoni	77 mg/kg
W206L	W2	Bentseeni Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
(a)		Bentseeni	22 (± 8,0) µg/l
W206V	W2	Bromidikloorimetaani Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
(a)		Bromidikloorimetaani	<1 µg/l
W206F	W2	cis-1,2-Dikloorieteeni Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
		cis-1,2-Dikloorieteeni	<1 µg/l
W206W	W2	Dibromidikloorimetaani Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
(a)		Dibromidikloorimetaani	<1 µg/l
W206Q	W2	Dikloorimetaani Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
		Dikloorimetaani	<1 µg/l
W207B	W2	DIPE (Di-isopropyylieetteri) Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
		DIPE (Di-isopropyylieetteri)	<50 µg/l
W200J	W2	Etanoli	
		Etanoli	590 mg/kg
W206G	W2	ETBE (etyyli-tert-butyylieetteri) Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
		ETBE (etyyli-tert-butyylieetteri)	<20 µg/l
W206N	W2	Etyylibentseeni Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
(a)		Etyylibentseeni	2,6 (± 1,1) µg/l
W2045	W2	Fenolit ja Kresolit	
		2,4,6-Trikloorifenoli	<0,0005 mg/l
		2,4-Dikloorifenoli	<0,0005 mg/l
		2,4-Dimetyylifenoli	<0,0005 mg/l
		2,6-Dikloorifenoli	<0,0005 mg/l
		2-Kloorifenoli	<0,0005 mg/l
		2-Metyylifenoli	<0,05 mg/l
		3-Metyylifenoli	<0,05 mg/l
		4-Metyylifenoli	<0,05 mg/l
		Fenoli	<0,15 mg/l
W2178	W2	Furfuraali, mg/kg	
		Furfuraali	<1 mg/l
W2066	W2	Glykoliit, mg/L Menetelmä : Sis. men., GC-FID	
		Dietyleeniglykoli	<2 ppm
		Etyleeniglykoli	<2 ppm
		Propyleeniglykoli	<2 ppm
W2064	W2	H2O-%	
		Kosteus, saapumistilassa	99,46 %
YBB09	YB	Kiintoaine GF/C Menetelmä : SFS-EN 872:2005	
		Kiintoaine (TSS)	160 mg/l

			Tulos (µg)
W206U	W2	Klooribentseeni Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
		Klooribentseeni	<1 µg/l
W206J	W2	Kloroformi (trikloorimetaani) Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
(a)		Kloroformi (trikloorimetaani)	1,3 (± 0,50) µg/l
W206K	W2	m,p-Ksyleeni Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
(a)		m,p-Ksyleeni	1,9 (± 0,50) µg/l
W200C	W2	Metanoli	
		Metanoli	3200 mg/kg
W206H	W2	MTBE (Metyyli-tert-butyylieetteri) Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
(a)		MTBE (Metyyli-tert-butyylieetteri)	<3 µg/l
W206P	W2	o-Ksyleeni Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
(a)		o-Ksyleeni	1,4 (± 0,50) µg/l
W2048	W2	Orgaaniset hapot, mg/L	
		4:0 (voihappo)	<50 mg/l
		Etikkahappo	<50 mg/l
		Heksaanihappo	<50 mg/l
		Isovoihappo	<50 mg/l
		Muurahaishappo	<50 mg/l
		Propionihappo (C3)	<50 mg/l
W2076	W2	pH	
		pH	9,5 pH
W2060	W2	Rikkiyhdisteet, mg/kg	
		1,1-bis(metyyli)etiäni	<1 mg/kg
		1,2-Bis(metyyli)etiäni	<1 mg/kg
		3,5-dimetyyli-1,2,4-tritiolaani	<1 mg/kg
		Bis-(1-metyyli)etyyliidisulfide	<1 mg/kg
		Dimethyl trisulfide	<1 mg/kg
		Dimetyliidisulfidi (CH3SSCH3)	60 mg/kg
		Dimetyylisulfidi	400 mg/kg
		Etyylimerkaptaani	<1 mg/kg
		Hydrogen sulphide free	<1 mg/kg
		Kokonaispelkistetty rikki (TRS)	230 mg/kg
		Methylmercaptane	<1 mg/kg
W2077	W2	Sähköjohtavuus	
		Sähköjohtavuus 25°C	191,1 µs/cm
W207C	W2	TAAE (tert-amyylietyylieetteri) Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
		TAAE (tert-amyylietyylieetteri)	<50 µg/l
W206Y	W2	TAME (tert-amyyliimetyylieetteri) Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
(a)		TAME (tert-amyyliimetyylieetteri)	<20 µg/l
W206T	W2	Tetrakloorieteeni Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
(a)		Tetrakloorieteeni	<0,75 µg/l
W206R	W2	Tetrakloorimetaani Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
		Tetrakloorimetaani	<0,6 µg/l
W206M	W2	Tolueneeni Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
(a)		Tolueneeni	78 (± 29) µg/l
W206I	W2	trans-1,2-Dikloorieteeni Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
		trans-1,2-Dikloorieteeni	<1 µg/l
W206S	W2	Trikloorieteeni Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
(a)		Trikloorieteeni	<0,75 µg/l
W206Z	W2	TVOC Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
		TVOC	41000 µg/l
W206D	W2	Vinyylikloridi Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS	
		Vinyylikloridi	<10 µg/l

Näytteen tiedot:	14.2. Likaislauhde		
Näytekuvaus:	Muut nestemäiset materiaalit		
Saapumispyvm :	17.02.2023	Tutkimus alkoi :	18.02.2023

			Tulos
W2026	W2	Monoterpeenit, HS-GC-MS	
		4-Terpeneoli	7,0 mg/l
		alfa-Pineeni	130 mg/l
		alfa-Terpeneoli	3,0 mg/l
		beta-Pineeni	52 mg/l
		Delta-3-kareeni	91 mg/l
		gamma-Terpeneeni	3,0 mg/l
		Limoneeni	39 mg/l
		para-Kymeeni	18 mg/l
		sum terpenes	340 mg/l


Likaislauhteet syöttö (l/s)	Kolonnin syötön lämpötila (°C)	Kolonnin paineensäätö (kpa) (g)
8	85	-10,0
10,5	88	-14,0
13,5	90	-19,0
16,5		-24,0
Asetusarvo	Asetusarvo	Asetusarvo
Likaislauhteet syöttö (l/s)	Kolonnin syötön lämpötila	Kolonnin paineensäätö (kpa) (g)
8	85	-24,0
8	85	-24,0
8	85	-24,0
8	85	-24,0
8	88	-10,0
8	88	-24,0
8	88	-24,0
8	88	-24,0
8	90	9,6
8	90	-24,0
8	90	-24,0
8	90	-24,0
10,5	85	-24,0
10,5	85	-24,0
10,5	85	-24,0
10,5	85	-24,0
10,5	88	-24,0
10,5	88	-24,0
10,5	88	-24,0
10,5	88	-24,0
10,5	90	-9,6
10,5	90	-24,0
10,5	90	-24,0
10,5	90	-24,0
13,5	85	-24,0
13,5	85	-24,0
13,5	85	-24,0
13,5	85	-24,0
13,5	88	-10,0
13,5	88	-24,0
13,5	88	-24,0
13,5	88	-24,0
13,5	90	-9,6
13,5	90	-24,0
13,5	90	-24,0
13,5	90	-24,0
16,5	85	-24,0
16,5	85	-24,0
16,5	85	-24,0
16,5	85	-24,0
16,5	88	-9,6
16,5	88	-24,0
16,5	88	-24,0
16,5	88	-24,0
16,5	90	9,6
16,5	90	-24,0
16,5	90	-24,0
16,5	90	-24,0

Näytteen tiedot:	Tuotemetanoli 16.5.2023		
Näytekuvaus:	Muut nestemäiset materiaalit		
Saapumispvmm :	24.05.2023	Tutkimus alkoi :	24.05.2023
Tulos (MU)			
W200D	W2	Asetoni	
		Asetoni	6,7 %
W200J	W2	Etanoli	
		Etanoli	9,7 %
W2064	W2	H2O-%	
		Kosteus, saapumistilassa	4,28 %
W2G00	W2	Haihtuvat hiilivedyt (C5-C10), vesi	Menetelmä : Sis. men., HS-GC-MS
		Haihtuvat hiilivedyt >C5-C10	11000 mg/l
W2125	W2	Kloridi, Cl-	
		Kloridi (Cl-)	1 mg/kg
W2G81	W2	Kokonaishiilivedyt	Menetelmä : Sis. men., GC-MS
		Kokonaishiilivedyt	810 mg/l
W200C	W2	Metanoli	
		Metanoli	71,7 %
W2099	W2	Monoterpeenit, GC-MS	
		4-Terpeneoli	<1,0 mg/kg
		alfa-Pineeni	3600 mg/kg
		alfa-Terpeneoli	9 mg/kg
		beta-Pineeni	1800 mg/kg
		Borneol	<1,0 mg/kg
		Delta-3-kareeni	2400 mg/kg
		Furfuraali	<1,0 mg/kg
		gamma-Terpeneeni	78 mg/kg
		Limoneeni	1200 mg/kg
		para-Kymeeni	96 mg/kg
		sum terpenes	9500 mg/kg
		Terpinoleeni	340 mg/kg
W2065	W2	NH3 tai NH4, hajumetanolit	
		Ammonium (NH4)	2 %
W2G06	W2	Öljyhiilivedyt (C10-C40)	Menetelmä : Sis. men., GC-MS
		Öljyhiilivedyt (summa C10-C40)	19 (± 25) mg/l
		Öljyhiilivedyt >C10-C21	18 (± 13) mg/l
		Öljyhiilivedyt >C21-C40	1,4 (± 13) mg/l
W2G98	W2	Öljyhiilivetyjakeet (C5-C40), vesi	Menetelmä : Sis. men., Laskennallinen
		Öljyhiilivedyt (summa C5-C40)	13000 mg/l
W2061	W2	Rikkiyhdisteet rikkiä, laskennallinen TRS-analysistä	
		Rikki (S)	25000 mg/kg
W2060	W2	Rikkiyhdisteet, mg/kg	
		1,1-bis(metyyli)etaani	0,0 mg/kg
		1,2-Bis(metyyli)etaani	<1,0 mg/kg
		3,5-dimetyyli-1,2,4-tritiolaani	14 mg/kg
		Bis-(1-metyyli)etyylidisulfide	<1,0 mg/kg
		Dimethyl trisulfide	120 mg/kg

Eurofins Nab Labs Oy

P.O. Box 1100 (Kemirantie 1)
67100 Kokkola
FINLAND

puhelin:
s-posti: info@eurofins.fi
www.eurofins.fi

Näyttenumero	113-2023-00002942	Päivämäärä	31.8.2023	Sivu 2 / 3
Tutkimustodistus	AR-23-KF-002756-02			
Tulos (MU)				
W2060	W2	Rikkiyhdisteet, mg/kg		
		Dimetyylidisulfidi (CH3SSCH3)	1700 mg/kg	
		Dimetyylisulfidi	20000 mg/kg	
		Etyylimerkaptaani	<1,0 mg/kg	
		Hydrogen sulphide free	4400 mg/kg	
		Kokonaispelkistetty rikki (TRS)	25000 mg/kg	
		Methylmercaptane	14000 mg/kg	
W2078	W2	Tiheys		
		Tiheys	0,816 g/cm³	