

Janne Sumell

pH-ANTUREIDEN ENNAKKOHUOLTO JA OPTIMOINTI

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Huhtikuu 2020**

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Centria-ammattikorkeakoulu	Aika Huhtikuu 2020	Tekijä/tekijät Janne Sumell
Koulutusohjelma Kemiantekniikka		
Työn nimi pH-ANTUREIDEN ENNAKKOHUOLTO JA OPTIMOINTI		
Työn ohjaaja Laura Rahikka	Sivumäärä 54 + 6	
Työelämäohjaaja Jari Palola Jani Halonen		
<p>Opinnäytetyön toimeksiantajana toimi Umicore Finland Oy. Opinnäytetyö keskittyi Liuotto-osastolle, joka on jalostuksen alkupään osasto. Työn tavoitteena oli tutkia, miten pH-antureiden käyttöikää voitaisiin pidentää ja pH-mittausten tarkkuutta voitaisiin parantaa ennakkohuollon ja optimoinnin avulla.</p> <p>Opinnäytetyön teoriaosuudessa perehdyttiin pH-arvoon, pH-arvon merkitykseen prosessin ohjauksessa, pH-anturin rakenteeseen ja toimintaan, lämpötilan kompensointiin, pH-anturin kalibrointiin, pH-alueeseen, pH-anturin vikaantumiseen ja puhdistukseen sekä tutkimuksissa käytettyihin pH-anturimalleihin. Lähdekirjallisuutena toimi Umicore Finland Oy:n ja ABB:n sisäinen koulutusmateriaali, kemian- ja prosessiteollisuusalan kirjallisuus sekä eri pH-anturien valmistajien koulutusmateriaali.</p> <p>Opinnäytetyön tutkimusosa suoritettiin Liuotto-osastolla. Tutkimukset tehtiin neljässä eri positioissa, jotka jakautuivat tasan Liuotto1:n ja Liuotto2:n kesken. Tutkimuksissa käytettiin pesuhappoliuoksia ja Liuotto1:n puolella eri valmistajien pH-antureita. Tutkimuksissa tutkittiin pesutaajuuden ja pH-antureiden uudelleen kalibroinnin vaikutusta pH-anturin käyttöikänsä. Tutkittavana oli myös Liuoton pH-alueiden uudelleenmäärittäminen ja pH-antureiden vaihtovälin määrittäminen.</p> <p>Tutkimuksista saadut tulokset, teoriakirjallisuuden tukemana, auttavat pH-antureiden ennakkohuollossa ja optimoinnissa, pH-antureiden käyttöikänsä pidentämisessä, pH-alueiden määrittämisessä ja mahdollisissa ongelmatilanteissa.</p>		
Asiasanat Kalibrointi, Lämpötilan kompensointi, Mittauselektrodi, pH-anturi, pH-arvo, Referenssielektrodi		

ABSTRACT

Centria University of Applied Sciences	Date April 2020	Author Janne Sumell
Degree programme Chemical engineering		
Name of thesis PREVENTIVE MAINTENANCE AND OPTIMIZATION OF THE pH SENSORS		
Instructor Laura Rahikka	Pages 54 + 6	
Supervisor Jari Palola Jani Halonen		
<p>Umicore Finland Oy was the commissioner of this thesis work. The thesis concentrated on the Liutto department, which is the department in the beginning of the refining. The objective of the work was to study how the service life of pH sensors could be lengthened and the exactness of pH measuring's could be improved, with the help of preventive maintenance and optimization.</p> <p>The theory of the thesis was focused on the pH value, to the significance of the pH value in the control of the process, structure and function of the pH sensor, temperature compensation, the calibration of the pH sensor, pH range, to the malfunctioning and the cleaning of the pH sensor and the pH sensor models which were used in the thesis work. The source literature was Umicore Finland Oy's and ABB's internal education material, chemical and process industry literature and education material for various pH sensor manufacturers.</p> <p>The research part of the thesis was performed at the Liutto department. The study was conducted in four different positions, which were equally divided between Liutto1 and Liutto2. The used solutions were detergent acid solutions and at Liutto1 different manufacturer's pH sensors. Research studied the effects of washing frequency and recalibration of pH sensors on the age of use of pH sensors. A re-determination of the pH ranges in Liutto and pH sensors exchange interval determination was also studied.</p> <p>The results of the studies, supported by the literature, assist in the preventive maintenance and optimization of pH sensors, in lengthening of the service life of pH sensors, in determining pH ranges, and in potential problem situations.</p>		

<p>Key words Calibration, measuring electrode, pH sensor, pH value, reference electrode, temperature compensation</p>
--

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 pH-ARVO JA SEN MERKITYS PROSESSIN OHJAUKSESSA	3
3 pH-ANTURI	5
3.1 pH-anturin rakenne	6
3.2 Mittauselektrodin toiminta	7
3.3 Referenssielektrodi ja nesteliitospinnan toiminta	9
3.4 pH-anturin potentiaalien ja resistanssien vaikutus lähettimen tulojännitteeseen	11
4 LÄMPÖTILAN KOMPENSOINTI	13
5 pH-ANTURIN PUHDISTUS	17
6 pH-ANTURIN KALIBROINTI	18
7 pH-ALUE	20
8 pH-ANTURIN VIKAANTUMINEN	21
9 TUTKIMUKSISSA KÄYTETYT pH-ANTURIT	24
10 KOEJÄRJESTELYT	25
11 TUTKIMUSTULOKSET	26
12 JOHTOPÄÄTÖKSET	27
LÄHTEET	28
LIITTEET	
LIITTEET 1–6. “Vain Umicore Finland Oy:n käyttöön”	

KUVIOT

KUVIO 1. Lähdejännitteen ja pH-arvon muutos	6
KUVIO 2. Lämpötilan vaikutus pH-anturin käyttöikään.....	23
KUVIOT 3–15. “Vain Umicore Finland Oy:n käyttöön”	

KUVAT

KUVA 1. pH-anturin rakenne	7
KUVA 2. Mittauselektrodin potentiaalilin muodostuminen	8
KUVA 3. Referenssielektrodin rakenne	10
KUVA 4. Ionien siirtyminen nesteliitospinnassa.....	11
KUVA 5. pH-anturin potentiaalit ja resistentit	12
KUVA 6. Lämpötilan kompensoinnin vaikutus	14
KUVA 7. Lämpötilan vaikutus pH-arvon poikkeamaan	15

KUVA 8. Lämpötilan vaihtelusta johtuva liukumisaika.....	16
KUVA 9. pH-anturin asetukset.....	19
KUVA 10. “Vain Umicore Finland Oy:n käyttöön”.....	20
KUVA 11. “Vain Umicore Finland Oy:n käyttöön”.....	21
KUVA 12. Happo ja alkalinen virhe.....	22
KUVA 13–24. “Vain Umicore Finland Oy:n käyttöön”	

TAULUKOT

TAULUKKO 1. Oksonium- ja hydroksidi-ionien pitoisuuksien vaikutus pH arvoon	3
TAULUKKO 2. Jännitteen muutos lämpötilan muuttuessa	13
TAULUKOT 3–4. “Vain Umicore Finland Oy:n käyttöön”	

1 JOHDANTO

pH-antureiden ennakkohuolto ja optimointi -opinnäytetyön toimeksiantajana toimi Umicore Finland Oy. Umicore Finland Oy on Kokkolassa toimiva epäorgaanisenkemiaalan yritys, joka on perustettu vuonna 2019. Yrityksen henkilöstömäärä oli vuoden 2020 tammikuussa 260 henkilöä. Umicore Finland Oy:n pääomistaja on belgialainen Umicore. Umicore Finland Oy:n toiminta-ajatuksena on jalostaa raaka-aineesta erilaisia akkumateriaaleja. (Rekrytointi 2020.)

pH-antureiden ennakkohuolto ja optimointi -opinnäytetyö tehtiin jalostuksen alkupäähän sijoitettavalle Liuotto-osastolle, joka vastaa raaka-aineen sisäänsyötöstä prosessiin, raaka-aineen liuotuksesta, tuotepalautusten uudelleen liuotuksesta ja ei-toivottujen alkuaineiden erotuksesta pääliuoksesta sekä Freeport Cobalt Oy:n ja Umicore Finland Oy:n jätevesikäsitteystä.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia eri keinoilla pH-antureiden käyttöiän pidentämistä, koska pH-antureiden vaihtoväli on kolme kuukautta ja ennakkohuollon ja optimoinnin avulla pH-anturien käyttöikä voitaisiin pidentää ja tuoda sitä myöden säästöjä yritykselle. Tutkimuksissa tutkittiin pesutaajuuden, pesuaineen ja uudelleenkalibroinnin sekä eri valmistajien pH-antureiden vaikutusta pH-anturin käyttöikänsä. Opinnäytetyössä käytiin läpi myös Liuoton pH-mittausten alueet ja mahdolliset korjaukset alueisiin sekä pH-antureiden vaihtovälien määrittäystä.

Opinnäytetyössä on yksitoista lukua, ja se voidaan jakaa kolmeen osaan. Ensimmäinen osa on teoriaa, ja se koostuu luvuista 2–8. Luku kaksi käsittelee pH-arvoa ja sen merkitystä prosessissa. Kolmannessa luvussa käsitellään pH-anturin teoriaa, joka sisältää pH-anturin toiminnan, pH-anturin rakenteen, mittauselektrodin ja referenssielektrodin sekä nesteliitospinnan toiminnan ja pH-anturin potentiaalien ja resistenttien muodostumisen. Neljäs luku käsittelee lämpötilasensorin lämpötilakompensointia, ja viidennessä luvussa käsitellään pH-anturin puhdistamista. Kuudennessa luvussa käsitellään pH-anturin kalibrointia ja seitsemännessä luvussa käsitellään pH-aluetta. Kahdeksannessa luvussa käsitellään pH-anturin vikaantumista.

Toinen osa on tutkimukseen liittyvää tietoa, ja se koostuu luvuista yhdeksän ja kymmenen. Luvussa yhdeksän käydään läpi tutkimuksissa käytettyjä pH-antureita ja niiden ominaisuuksia, ja luvussa kymmenen käydään läpi tutkimusmenetelmät ja tutkimusten suorituspaikat. Luvussa

yksitoista käydään läpi pesutajuuden, pesuaineen, kalibroinnin ja eri valmistajien pH-antureiden vaikutusta pH-anturin käyttöikään sekä Liuoton pH-mittausten alueiden tutkimustulokset. Opinnäytetyön kolmas osa, luku kaksitoista, sisältää teoriasta ja tutkimustuloksista saatujen tietojen perusteella tehdyt johtopäätökset.

2 pH-ARVO JA SEN MERKITYS PROSESSIN OHJAUKSESSA

pH-arvon määrittelee oksonium-ionien (H_3O^+) ja hydroksidi-ionien (OH^-) määrä liuoksessa. Vesiliuosten pH-arvo kuvaa liuoksen happamuutta asteikolla 0–14, jossa seitsemän on neutraali, ja sen yli mentäessä siirrytään emäksisen puolelle ja vastaavasti seitsemän alle mentäessä on liuos hapanta. Mitä enemmän liuoksessa on oksonium-ioneja, sitä happamampaa liuos on, ja mitä enemmän liuoksessa on hydroksidi-ioneja, sitä emäksisempää liuos on. pH-asteikko liittyy logaritmisesti oksonium-ionien ja hydroksidi-ionien pitoisuuteen (TAULUKKO 1). (Anttila, Karppinen, Leskelä, Mölsä & Pohjakallio 2014, 158–160.)

TAULUKKO 1. Oksonium- ja hydroksidi-ionien pitoisuuksien vaikutus pH arvoon. (mukailen Anttila ym. 2014, 160)

[OH ⁻]	pH	[H ₃ O ⁺]
10 ⁻¹⁴	0	10 ⁰
10 ⁻¹³	1	10 ⁻¹
10 ⁻¹²	2	10 ⁻²
10 ⁻¹¹	3	10 ⁻³
10 ⁻¹⁰	4	10 ⁻⁴
10 ⁻⁹	5	10 ⁻⁵
10 ⁻⁸	6	10 ⁻⁶
10 ⁻⁷	7	10 ⁻⁷
10 ⁻⁶	8	10 ⁻⁸
10 ⁻⁵	9	10 ⁻⁹
10 ⁻⁴	10	10 ⁻¹⁰
10 ⁻³	11	10 ⁻¹¹
10 ⁻²	12	10 ⁻¹²
10 ⁻¹	13	10 ⁻¹³
10 ⁰	14	10 ⁻¹⁴

Alla olevilla kaavoilla voidaan laskea pH- ja pOH-arvot. pOH-arvo kuvaa emäksisyyttä.

$$pH = -\log^{10} [H_3O^+] \quad (1)$$

$$pOH = -\log^{10} [OH^-] \quad (2)$$

Laskukaavoissa $[H_3O^+]$ ja $[OH^-]$ ovat oksonium-ionien ja hydroksidi-ionien konsentraatioita yksikössä moolia/kuutiodesimetri (mol/dm^3). Lämpötilassa $25\text{ }^\circ\text{C}$ neutraalin veden oksonium-ionien ja hydroksidi-ionien pitoisuus on 10^{-7} mol/dm^3 eli pH-arvo on seitsemän ja pOH-arvo on seitsemän, koska veden ionitulo on

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] = 10^{-14}(\text{mol/dm}^3)^2 \quad (3)$$

Laskukaavassa K_w on ionitulo. (Anttila ym. 2014, 159.)

“Vain Umicore Finland Oy:n käyttöön”

3 pH-ANTURI

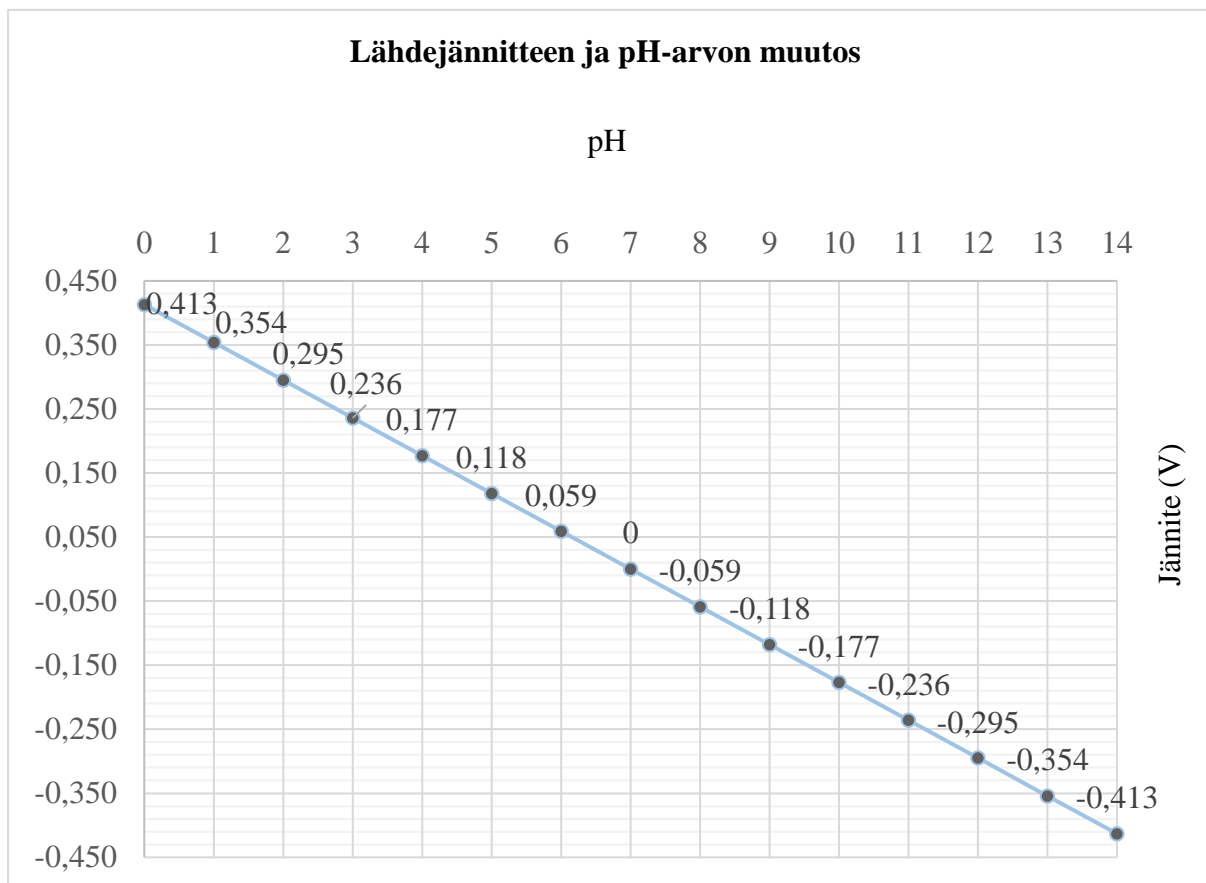
Teollisuusprosessien pH-arvoja seurataan ja säädetään yhdistelmä-pH-anturin avulla. Yhdistelmä-pH-anturissa mittauselektrodi ja vertailuelektrodi ovat saman suojakuoren alla. Potentiometrisen pitoisuuden mittauslaitteisto eli pH-mittausanturin toiminta perustuu siihen, että kun elektrodit upotetaan näytteeseen, laite mittaa niiden välisen lähdejännitteen. Koska vertailuelektrodin potentiaali on vakio ja mittauselektrodin potentiaali riippuu vain sen kanssa kosketuksissa olevan liuoksen vety-ionien (H^+) pitoisuuksista, lähdejännite on alla olevan Nerstin yhtälön mukaisesti

$$E = E^\circ + 0,059 \text{ V} * \log^{10} [H^+] \quad (4)$$

Yhtälö voidaan myös muokata muotoon:

$$E = E^\circ - 0,059 \text{ V} * \text{pH} (t = 25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5)$$

Missä E° on isopotentialipiste ja E on lähdejännite. Yhtälö osoittaa, että tutkittavan liuoksen pH-arvo kasvaa yhden yksikön verran ja lähdejännite pienenee 0,059 voltia (V). T on celsiusaste. Kuviossa 1 näemme jännitteen ja pH-arvon muutoksen. (Anttila ym. 2014, 194–195.)

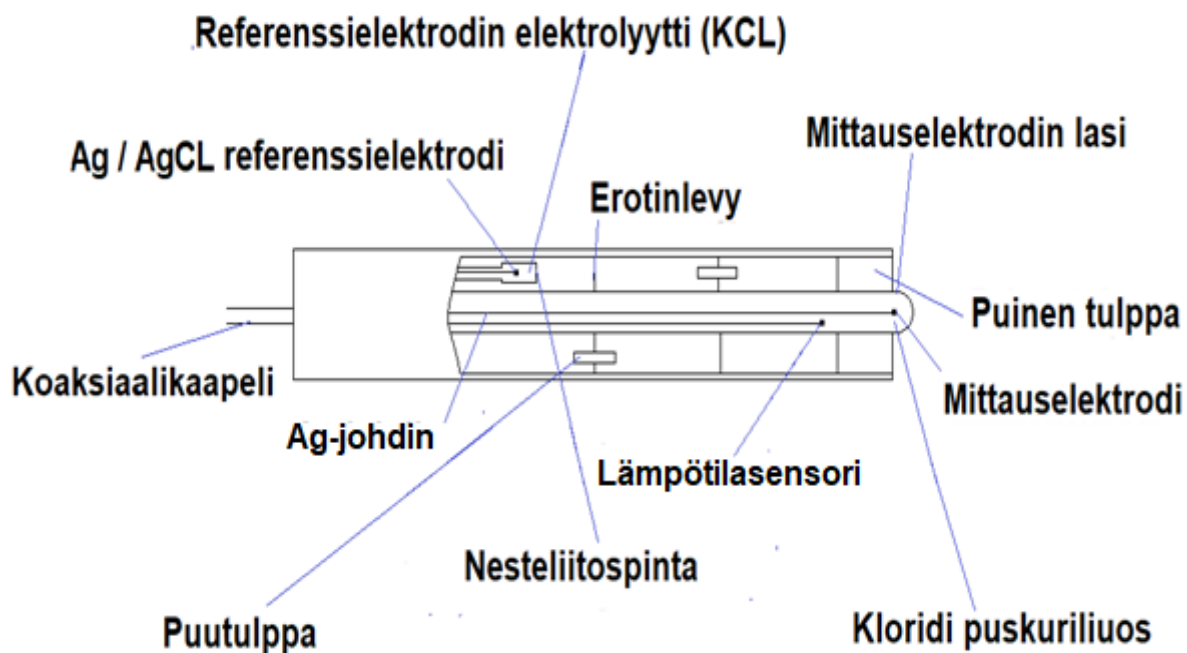


KUVIO 1. Lähdejännitteen ja pH-arvon muutos. (mukaillen Anttila ym. 2014, 194)

3.1 pH-anturin rakenne

pH-anturin rakenne koostuu kuvan 1 mukaisesti sylinterin muotoisesta kappaleesta, jonka ulkokuori koostuu polymeeristä. Koaksiaalikaapeli yhdistää anturin lähettimeen. pH-anturin sisäosa koostuu lämpötilasensorista, työelektrodista eli mittauselektrodista, mittauselektrodilasista, joka on täytetty kloridipuskuriliuoksella, jonka pH on 7, sekä vertailuelektrodista eli referenssielektrodista, jota ympäröi kaliumkloridiliuos (KCL). Kaliumkloridiliuos on referenssielektrodin elektrolyyttikammiossa, jossa nesteliitospinnan kautta ionit pääsevät virtaamaan. Mittaus- ja referenssielektrodi ovat hopeakloridilla päällystettyä hopeaa, joihin kulkeutuu hopeajohdin. Puolilampun muotoista mittauselektrodin lasin päätä ympäröi puinen tulppa, joka on kyllästetty kaliumkloridiliuoksella. (McMillan 1999, Luvut 6.24–6.38.)

Eroinlevyt estävät vertailuelektrodin myrkyttymistä, ja puutulppia pitkin kulkevat ionit kulkeutuvat kohti nesteliitospintaa. Maadoitus eliminoi maapotentiaaleista johtuvat häiriöt ja virheet. Anturin lämpötilasensori sijaitsee mittauselektrodin vieressä, ja sen tehtävänä on kompensoida lämpötilan vaihteluja. (McMillan 1999, Luvut 6.30–6.41.)

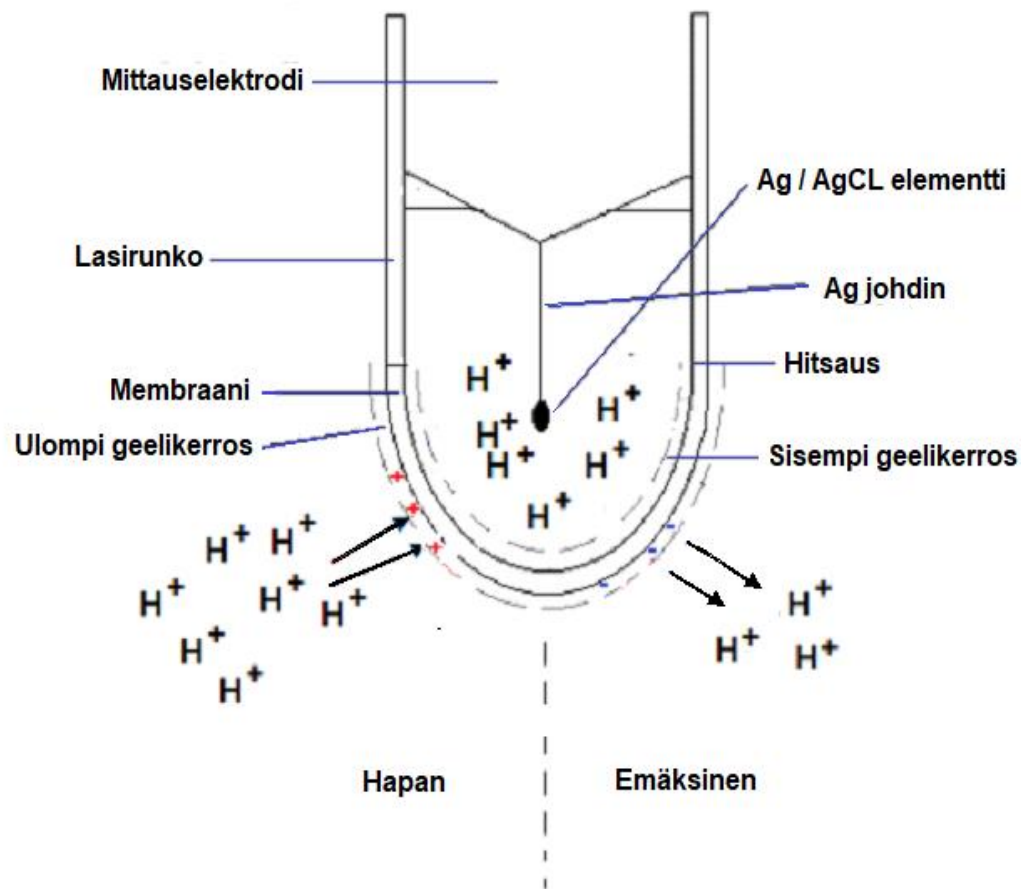


KUVA 1. pH-anturin rakenne. (mukaiillen McMillan 1999, 6.31)

3.2 Mittauselektrodin toiminta

Mittauselektrodin päässä on membraanilasi, joka on 0,2–0,5 millimetriä mm paksu. Kun membraanilasi joutuu kosketuksiin vesiliuoksen kanssa, syntyy membraanilasin sisemmälle ja ulommalle puolelle hydratoitunut geelikerros, joka on 10^{-4} mm paksu. Vetyionit pystyvät kulkeutumaan mittauselektrodinlasin membraanin ulommalle geelikerrokselle ja siitä pois, riippuen mitattavan liuoksen vetyionikonsentraatiosta. Jos liuos on emäksinen, niin vetyionit kulkeutuvat pois geelikerroksesta ja negatiivinen varaus syntyy membraanin ulommalle puolelle. Hapan liuos vaikuttaa päinvastoin. Vetyionit kulkeutuvat geelikerrokseen ja positiivinen varaus syntyy membraanin ulommalle puolelle. Sisemmän geelikerroksen potentiaali pysyy mittausten aikana vakiona, koska mittauselektrodin sisällä on puskuriliuos. Mittauselektrodin potentiaali syntyy

näin ollen membraanin sisemmän ja ulomman geelikerroksen varauksesta. (KUVA 2.) (Mettler-Toledo 2016, 13–14.)



KUVA 2. Mittauselektrodin potentiaalin muodostuminen. (mukaillen Mettler-Toledo 2016, 14)

Mittauselektrodin potentiaaliero saadaan laskettua seuraavilla laskukaavoilla, jotka ovat Nernstin yhtälöitä.

$$E_1 = K_{g1} + 0,1984(T + 273,16) \log \frac{a_1}{a_{g1}} \quad (6)$$

$$E_1 = K_{g1} + 0,1984(T + 273,16)(\log(a_1) - \log(a_{g1})) \quad (7)$$

$$E_2 = K_{g2} + 0,1984(T + 273,16) \log \frac{a_2}{a_{g2}} \quad (8)$$

$$E_2 = K_{g2} + 0,1984(T + 273,16)(\log(a_2) - \log(a_{g2})) \quad (9)$$

Jos molemmilla geelikerroksilla tapahtuu yhtä paljon vetyionien vaihtelua, vakiot K_{g1} ja K_{g2} ovat yhtä suuret. Jos kaikki natriumionit geelikerroksista vaihtuvat vetyioneihin niin, vakiot a_{g1} ja a_{g2} ovat yhtä suuret. (McMillan 1999, luvut 6.23–6.24.)

Geelikerrosten vakioiden ja vetyionien aktiivisuuden ollessa yhtä suuret voidaan yhtälöistä 7 ja 9 johtaa alla oleva yhtälö 10

$$E_1 - E_2 = 0,1984(T + 273,16)(\log(a_1) - \log(a_2)). \quad (10)$$

Vetyionien aktiivisuuden logaritmit voidaan korvata pH-arvolla ja saadaan seuraava yhtälö:

$$E_1 - E_2 = 0,1984(T + 273,16)(pH_2 - pH_1) \quad (11)$$

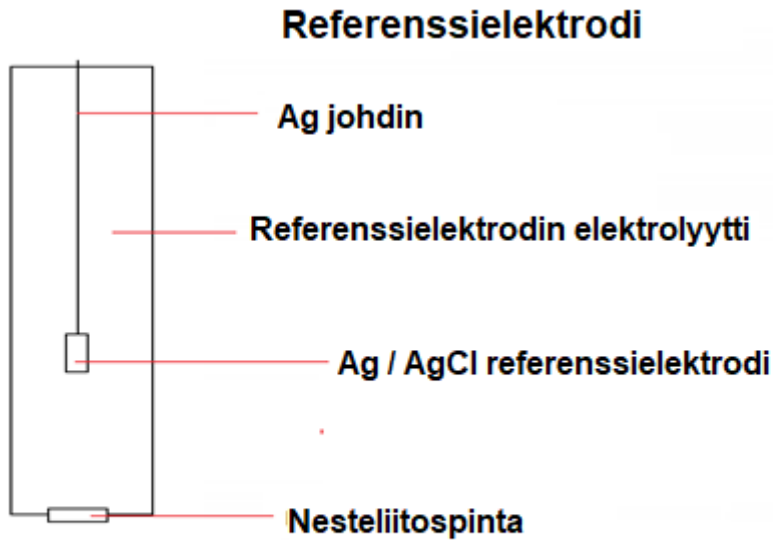
Kun puskuriliuoksen vetyioniaktiivisuus vastaa pH-arvo seitsemää, voidaan kaava vielä sieventää muotoon:

$$E_1 - E_2 = 0,1984(T + 273,16)(7 - pH_1) \quad (12)$$

Yllä olevissa kaavoissa E_1 on Potentiaalimuodostuminen ulkoisessa lasipinnassa (millivoltti), jossa a_1 on vetyionien aktiivisuus prosessiliuoksessa ja a_{g1} on vetyionien aktiivisuus ulommassa geelikerroksessa sekä K_{g1} on ulkoisen geelikerroksen potentiaalivakio. E_2 on Potentiaalimuodostuminen sisäisessä lasipinnassa (millivoltti), jossa a_2 on vetyionien aktiivisuus puskuriliuoksessa ja a_{g2} on vetyionien aktiivisuus sisemmässä geelikerroksessa sekä K_{g2} on sisäisen geelikerroksen potentiaalivakio. T on liuoksen lämpötila (celsiusaste), pH_1 on näyteliuoksen pH ja pH_2 on puskuriliuoksen pH. (Onkamo 2010, 12; McMillan 1999, luvut 6.23–6.24.)

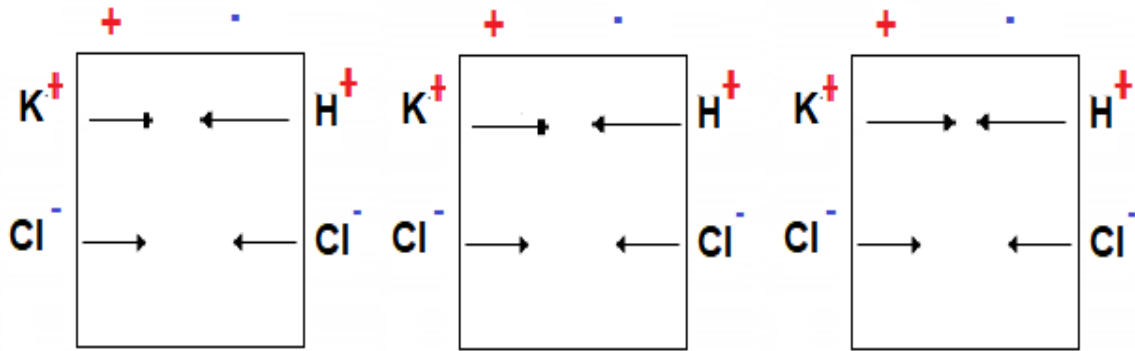
3.3 Referenssielektrodi ja nesteliitospinnan toiminta

Nesteliitospinta on referenssielektrodin osa, joka mahdollistaa referenssielektrodin toiminnan. Nesteliitospinta voi olla keraaminen tai puinen ja se yhdistää prosessiliuoksen ja referenssielektrodin sisäisen täytteen. (Kuva 3). (Emerson 2010, 6.)



KUVA 3. Referenssielektrodin rakenne. (mukaiillen Emerson 2010, 6)

Nestepintaliitokset ovat huokoisia, ja joita pitkin ionit pääsevät siirtymään niitä pitkin. Ionien siirtyminen perustuu konsentraatioeroon, joka vallitsee prosessiliuoksessa ja referenssielektrodin sisäisessä täytteessä. Eri ionit siirtyvät eri nopeuksilla, ja näin ollen varausero syntyy. Kun varausero kasvaa, sähköstaattiset voimat pakottavat nopeammin siirtyvät ionit siirtymään hitaammin ja hitaammin siirtyvät ionit siirtymään nopeammin. Ionien siirtymisen saavuttaessa tasapainotilan saadaan nesteliitospinnan potentiaali. Kuvassa 4 nähdään ionien siirtyminen nesteliuosspinnan huokosessa, jossa vasemmalla on kaliumkloridiliuos (KCL) ja oikealla suolahappoliuos (HCL). (Emerson 2010, 6.)



KUVA 4. Ionien siirtyminen nesteliitospinnassa. (mukaillen Emerson 2010, 7)

Konsentraatioeron takia vetyionit ja kaliumionit siirtyvät nuolten näyttämiin suuntiin. Nuolten pituus osoittaa suhteellista nopeutta. Koska vetyionit siirtyvät nopeammin kuin kaliumionit, positiivinen varaus syntyy osan vasemmalla puolella ja negatiivinen varaus muodostuu oikealle puolelle. Kasvava positiivinen varaus hylkii vety- ja kaliumioneja ja kasvava negatiivinen varaus vetää ioneja puoleensa. Vetyionien siirtymisnopeus pienenee ja kaliumionien siirtymisnopeus kasvaa. Lopulta siirtymisnopeudet ovat yhtä suuria. Kloridien konsentraatio on sama, joten kloridit eivät vaikuta varaukseen tai nesteen liitospinta potentiaaliin. (Emerson 2010, 7.)

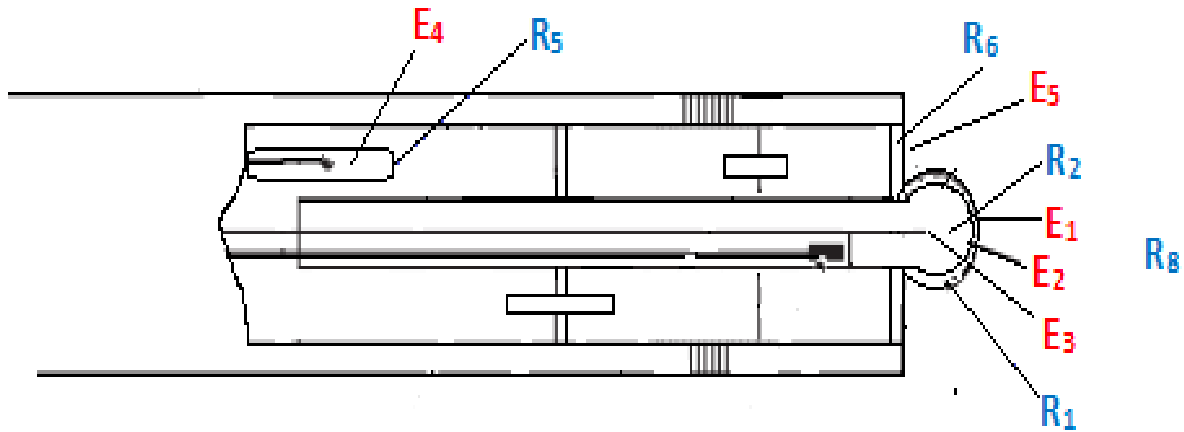
3.4 pH-anturin potentiaalien ja resistanssien vaikutus lähettimen tulojännitteeseen

Yhtälössä 13 näemme resistanssien ja potentiaalien vaikutuksen lähettimen tulojännitteeseen.

$$E_i = E_1 - E_2 - E_3 + E_4 + E_5 - I_i(R_1 + R_2 + R_5 + R_6 + R_8) + E_s \quad (13)$$

Yhtälössä I_i on mittalaitteen vahvistuksen sisääntulon vuotovirta milliampeeri (mA), E_1 on ulkoisen lasipinnan potentiaali millivoltteina (mV), E_2 on lasipinnan sisäinen potentiaali (mV), E_3 on mittauselektrodin puolikennon potentiaali (mV), E_4 on referenssielektrodin puolikennon potentiaali (mV), E_5 on referenssielektrodin nesteliitospinnan potentiaali (mV), E_i on lähettimen tulojännite (mV) ja E_s on elektrodin standardointipotentiaali (mV). R_1 on mittauselektrodin lasin resistanssi ohmeina (Ω), R_2 on mittauselektrodin puskuriliuoksen resistanssi (Ω), R_5 on

referenssielektrodin sisäisen täytteen resistanssi (Ω) ja R_6 on referenssielektrodin nesteliitospinnan resistanssi (Ω) ja R_8 on prosessiliuoksen aiheuttama resistanssi (Ω). Kuvassa 5 näemme pH-anturin syntyvät potentiaalit ja resistanssit. Potentiaalit on merkitty punaisella ja resistanssit sinisellä värillä. (McMillan 1999, Luvut 6.26–6.27.)



KUVA 5. pH-anturin potentiaalit ja resistanssit. (mukailen McMillan 1999, 6.26–6.27)

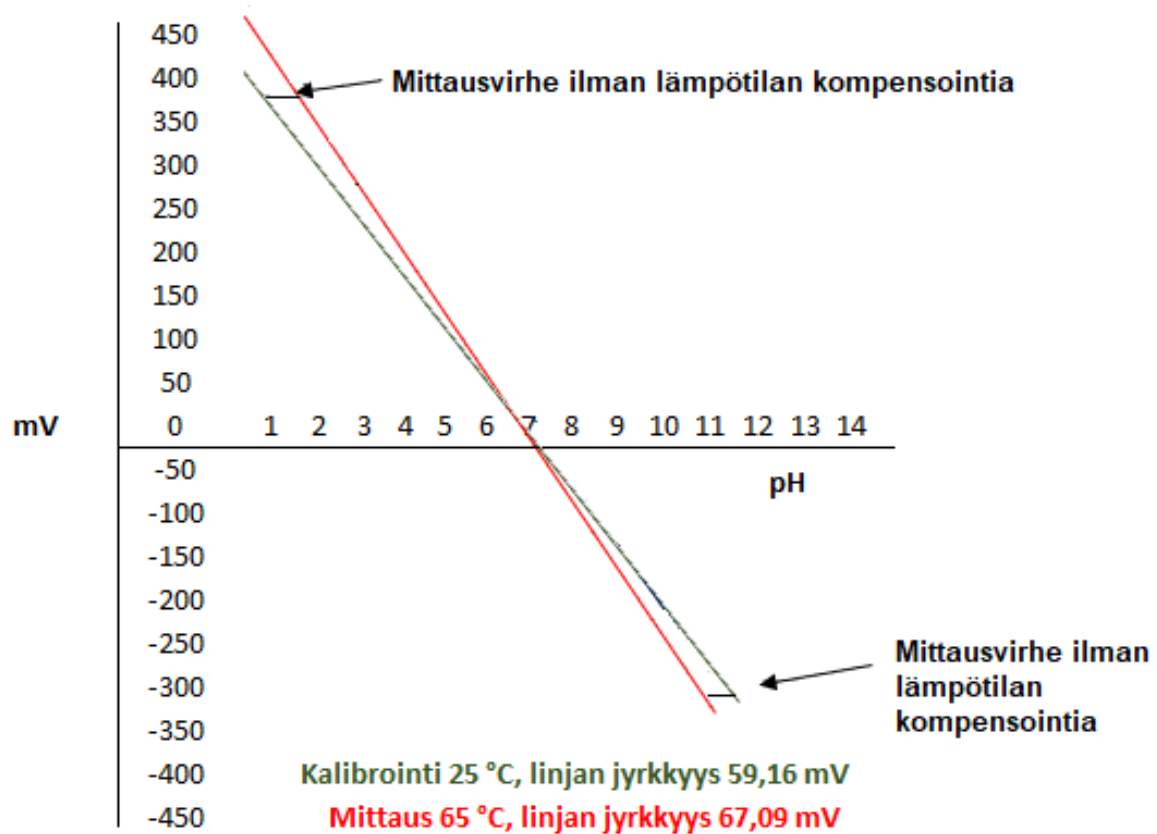
4 LÄMPÖTILAN KOMPENSOINTI

Vapaiden ionien lukumäärä liuoksessa on hyvin vahvasti riippuvainen lämpötilasta. Ionit vaikuttavat pH-anturin tuottamaan jännitteeseen ja sitä mukaa myös pH-arvoon Nerstin yhtälön mukaisesti. (TAULUKKO 2). (Mettler-Toledo 2016, 33; Malinen ABB 2015, dia 43.)

TAULUKKO 2. Jännitteen muutos lämpötilan muuttuessa. (mukaillen Malinen 2015, 43)

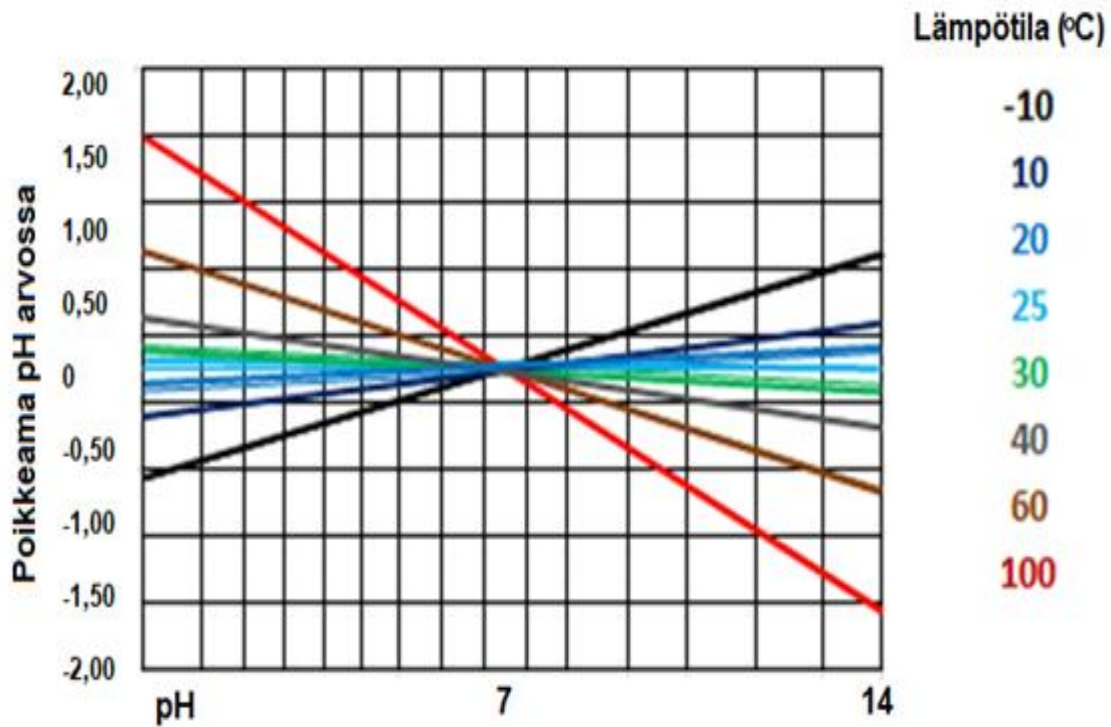
pH	mV (0° C)	mV (25° C)	mV (50° C)
0	379	414	449
1	325	355	385
2	271	296	321
3	217	237	256
4	163	177	192
5	108	118	128
6	54	59	64
7	0	0	0
8	-54	-59	-64
9	-108	-118	-128
10	-163	-177	-192
11	-217	-237	-256
12	-271	-296	-321
13	-325	-355	-385
14	-379	-414	-449

Jännitteen muuttuminen vaikuttaa kalibrointilinjan jyrkkyyteen ja isotermisen risteyksen linjojen sijaintiin. Kuvassa 6 nähdään mittausvirhe ilman lämpötilan kompensointia ja lämpötilan kompensoinnin vaikutus, joka huomioi poikkeaman mittauksessa. Lämpötila vaikuttaa kalibrointilinjaan lineaarisesti ja on täten ennustettavissa, ja se voidaan kompensoida lämpötilakompensoinnin avulla. pH-anturi on kalibroitu 25 °C ja mitattava liuos on 65 °C. Mittausvirhe suurenee sitä mukaan, kun isoterminen piste siirtyy teoreettista pistettä kauemmaksi. (Mettler-Toledo 2016, 34–37, 84–88; Malinen ABB 2015, dia 42.)



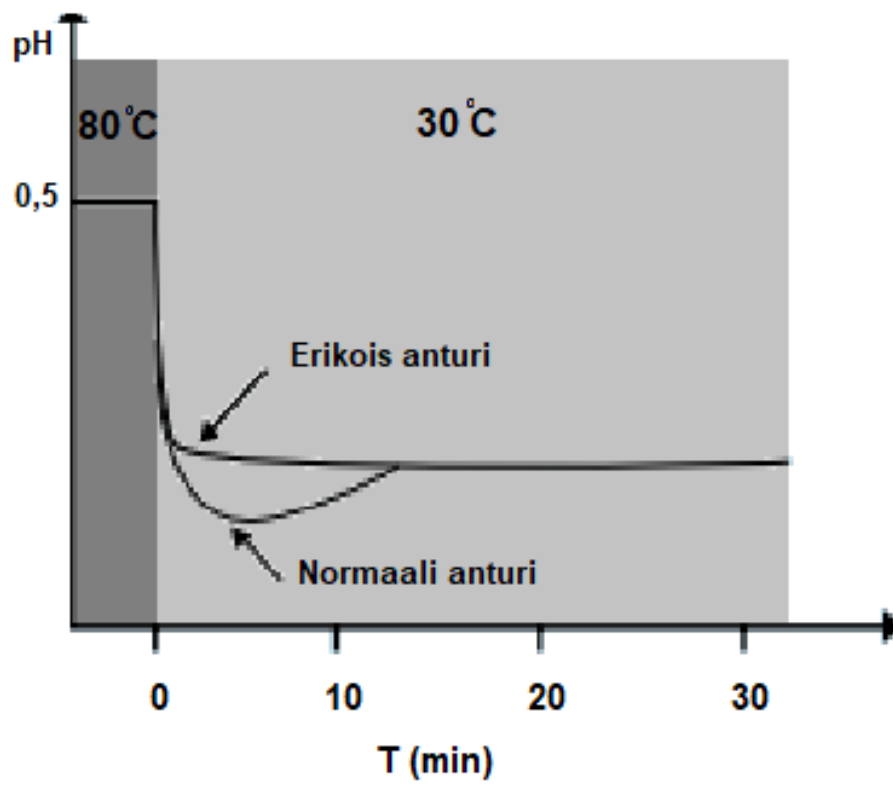
KUVA 6. Lämpötilan kompensoinnin vaikutus. (mukaiillen Mettler-Toledo 2016, 35)

Prosessiliuosten lämpötilojen noustessa korkealle myös pH-arvon poikkeama kasvaa enemmän. Kuvassa 7 näemme, miten lämpötila vaikuttaa pH-arvon poikkeamaan. (Malinen ABB 2015, dia 11).



KUVA 7. Lämpötilan vaikutus pH-arvon poikkeamaan. (mukaillen Malinen ABB 2015, 11)

Lämpötilan vaihtelut vaikuttavat myös elektrodin vasteaikaan. Kun lämpötilan vaihtelu mitattavassa liuoksessa on nopeaa, mitta-arvo liikuu niin kauan, että mitattavan liuoksen ja elektrodin lämpötilaero on tasoittunut. Referenssielektrodin elementin ja mittaaselektrodin johtimen täytyy olla samasta materiaalista valmistettua ja lämpötilakertoimen täytyy olla sama, jotta pH-anturi reagoisi nopeasti lämpötilan vaihteluun ja tarkkaan lämpötilan kompensointiin. Kuvassa 8 on esitetty normaali pH-anturin liukumisaika nopean lämpötilanvaihtelun takia. (Mettler-Toledo 2016, 36–37.)



KUVA 8. Lämpötilan vaihtelusta johtuva liukumisaika. (mukaillen Mettler-Toledo 2016, 36)

5 pH-ANTURIN PUHDISTUS

Kiintoaineen määrä liuoksessa ja se, miten pinnoittavaa liuos on, vaikuttavat pH-anturin pesutaajuuteen. Turbulenttinen virtaus nopeudella 1,5–3 m/s puhdistaa itsessään pH-anturin elektrodilasia ja nesteliitospintaa, kun kyseessä on puolilampun muotoinen elektrodilasi. Nopeuden noustessa yli 3 m/s alkaa virtaus aiheuttaa häiriötä pH-anturille. Litteälle elektrodilasille nopeudeksi riittää 0,3–0,6 m/s. pH-anturin puhdistukseen voidaan käyttää harjaa, ultraääntä, vettä tai kemikaaleja. Kemikaaleja käytettäessä kemikaali laimennetaan veteen alle 10-prosenttiseksi pesuliuokseksi. Pesukemikaaleja voivat olla hapot ja emäksiset aineet, kuten ammoniakki tai natriumhydroksidi. Pesukemikaaliliuokset irrottavat paremmin likaa elektrodilasista ja nesteliitospinnasta kuin vesi, ja sen vuoksi vesi pesuaineena sopii paremmin puhtaammille prosessiliuoksille ja veteen liukeneville materiaaleille. (McMillan 1999, Luvut 6.32, 6.52; Mettler-Toledo 2016, 69–70.)

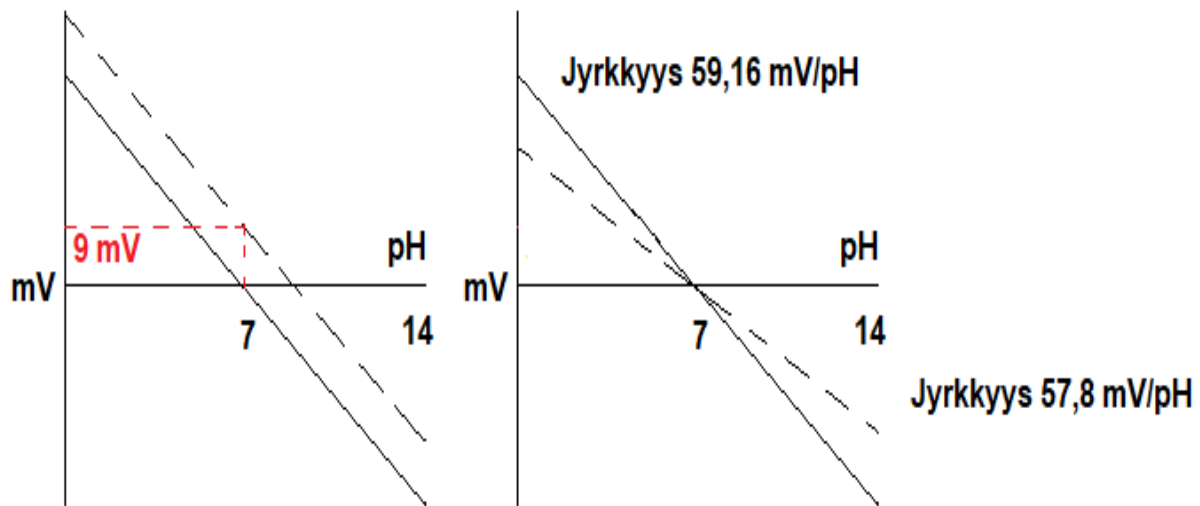
Harja ja ultraääni irrottavat kiinni tarttunutta likaa pesuliuoksia paremmin, mutta harjalla ei päästä kunnolla nesteliitospinnan huokosiin. pH-anturin pesu voidaan automatisoida pesusuuttimella ja harjalla sekä ultraäänipesurilla, ja se toteutetaan niin, että edellä mainittu suutin, harja tai lähetin sijoitetaan elektrodilasin eteen ja ajastetuissa aikajaksoissa edellä mainittu puhdistusmenetelmä suorittaa toimenpiteensä. Suuttimen hyvänä puolena on paine, mutta huonona puolena suutin saattaa tukkeutua. Harjan huonona puolena on harjojen tukkeutuminen ja elektrodilasin vahingoittuminen sekä edellä mainittu rajoitteinen pääsy nesteliitospinnan huokosiin. Ultraääni pystyy puhdistamaan kevyttä saostumaa mutta ei kykene puhdistamaan voimakasta saostumaa. (McMillan 1999, Luvut 6.33–6.35.)

6 pH-ANTURIN KALIBROINTI

Kalibrointi on toimenpide, jolla tarkistetaan mittalaitteiden tarkkuus. Kalibroinnilla tarkistetaan järjestelmän ja mittalaitteen arvojen ja mitattavan suureen välinen yhteys. (Onkamo 2010, 27.)

pH-anturin nollapiste eli piste, jossa pH-anturi tuottaa 0 millivoltia (mV), ja kalibrointisuoran jyrkkyys, riippuvat pH-anturin valmistuksessa johtuvista toleransseista. pH-anturin nollapiste siirtyy pH-anturin kuluessa. pH-anturi on kalibroitava ennen käyttöönottoa puskuriliuoksilla, joiden pH-arvo tiedetään, jotta saataisiin tarkat mittaustulokset. Kaksipistekalibroinnissa ensimmäisen puskuriliuoksen pitäisi olla pH-arvoltaan seitsemän, eli nollapisteessä, ja toisen puskuriliuoksen pitäisi olla pH-arvoltaan hieman yli mitattavan alueen. Puskuriliuosten eron pitäisi olla vähintään kaksi pH:ta. Puskuriliuoksen ja pH-anturin lämpötilan täytyy olla sama ennen kalibrointia. (Mettler-Toledo 2016, 28–30.)

pH-anturissa on kaksi asetusta, joita voidaan säätää. Ensimmäinen on nollapisteen poikkeama millivolteissa ja toinen on kalibrointisuoran jyrkkyys (mV/pH). Edellä mainitut säädöt auttavat kompensoimaan sellaisia poikkeamia teoreettisista arvoista, jotka johtuvat lämpötilasta ja prosessin aiheuttamista haitoista pH-anturille ja pH-anturin käyttäjästä. pH-anturi voidaan uudelleenkalibroida, jos poikkeama ei ole liian suuri. Uudelleenkalibrointitaajuus riippuu siitä, että miten tarkka jatkuvatoimisesta mittauksesta halutaan. Kuvassa 9 vasemmalla on nollapisteen poikkeaman säätö ja oikealla on kalibrointisuoran jyrkkyuden säätö. Tasainen viiva tarkoittaa anturin ideaalista käyttäytymistä ja katkoviiva tarkoittaa todellista käyttäytymistä. (Mettler-Toledo 2016, 84–85.)



KUVA 9. pH-anturin asetukset (mukaiillen Mettler-Toledo 2016, 85)

7 pH-ALUE

“Vain Umicore Finland Oy:n käyttöön”

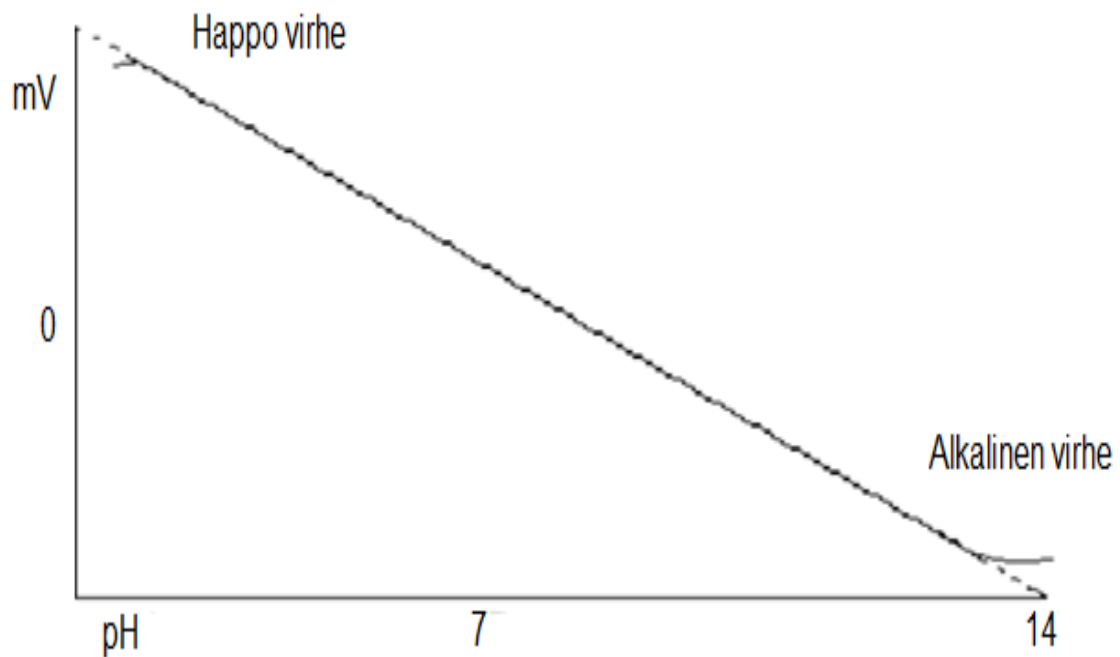
8 pH-ANTURIN VIKAANTUMINEN

Yleisimmät viat, jotka aiheuttavat pH-anturin mittausvirheitä, ovat lämpötilan vaihtelut, mit-tauselektrodilasin membraanilasin pinnalle kertyvä saostuma, joka estää ionien pääsyn ulom-malle geelikerrokselle, ja nesteliitospinnan tukkeutuminen, joka johtuu siitä, että prosessiliuos on saostavaa tai prosessiliuoksella on korkea kiintoainepitoisuus. (KUVA 11). Liian harva pe-sutaajuus, liian lyhyt pesun kesto ja väärä pesuaine ja pesumenetelmä vaikuttavat myös mem-braanilasin pinnalla tapahtuvaan saostumiseen ja nesteliitospinnan tukkeutumiseen. Prosessin paine ja nopeat lämpötilan muutokset johtavat siihen, että näyteliuos pääsee tunkeutumaan nes-teliitospintaan ja aiheuttaa tukkeutumisen ja referenssielektrodin myrkytyksen, joka johtuu siitä, että näyteliuos pääsee kulkeutumaan referenssielektrodin elektrolyyttisäiliöön, jossa si-jaitsee hopeakloridielementti. (McMillan 1999, 6.32–6.41, 6.48; Malinen 2015, dia 18–20.)

KUVA 11. “Vain Umicore Finland Oy:n käyttöön”.

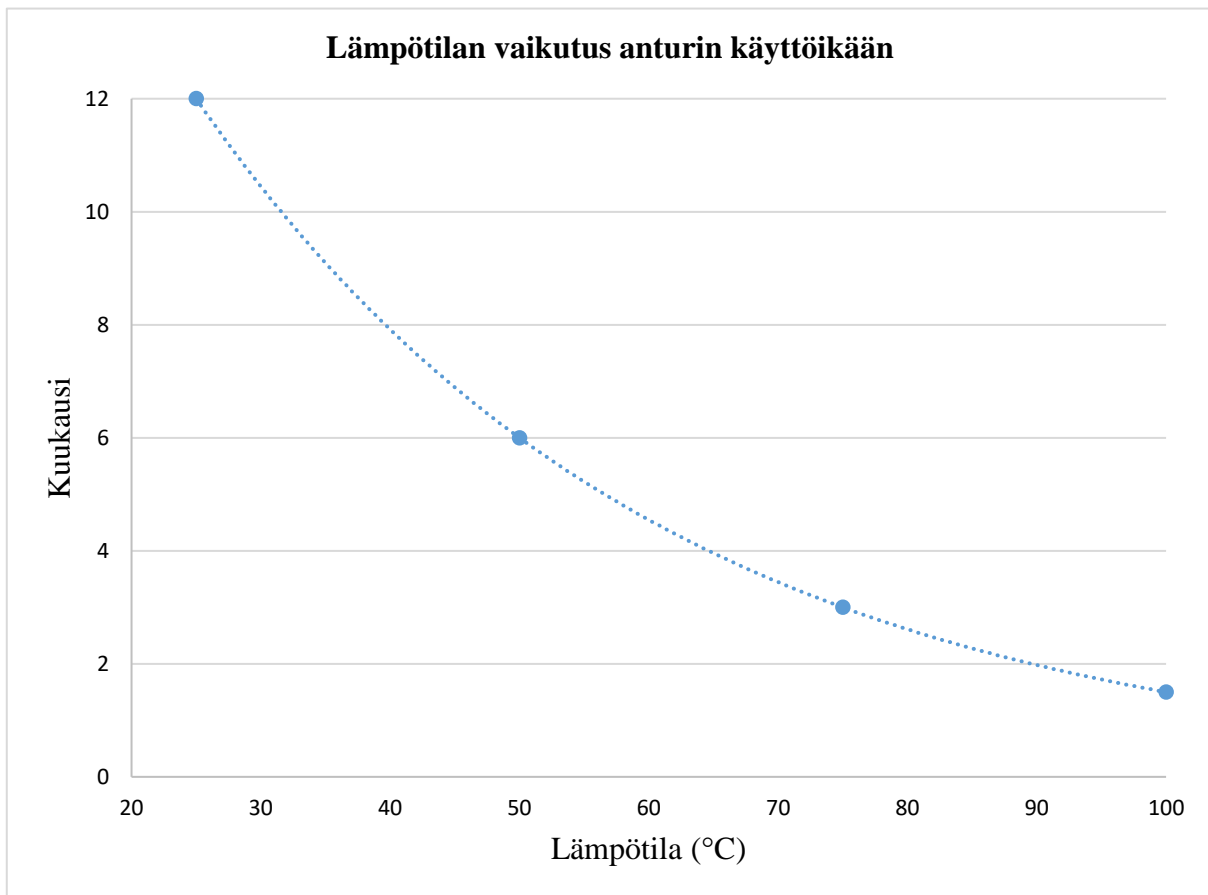
Mittauselektrodilasin membraaniosa hajoaa helposti, kun jokin prosessiliuokseen kuulumaton kappale osuu membraanilasiin. pH-anturin ikääntyminen ja maadoituksen aiheuttamat virheet johtavat väärin mittausarvoihin. pH-anturin sisäisten puskuriliuosten kuivuminen ja o-renkaan pettäminen aiheuttavat anturin hajoamisen. Epätoivotut jännitteet nesteliitospinnassa, jotka joh-tuvat epätasaisista ionikonsentraatioista ja näyteliuoksen ja pH-anturin puskuriliuoksen yhteen-sopimattomuudesta keskenään, vääristävät mittausarvot. (McMillan 1999, 6.31, 6.36, 6.39, 6.41; Malinen 2015, dia 26, 33.)

Kun natrium- tai litium- ionit korvaavat osittain tai kokonaan vetyionit geelikerroksessa, syntyy ilmiö, jota kutsutaan alkaliseksi virheeksi. Alkalinen virhe tarkoittaa sitä, että pH-arvo on liian matala vetyionien lukumäärään nähden. Rajuissa prosessiolosuhteissa vetyionien aktiivisuus saattaa olla olematon ja membraanilasi vastaa vain natriumioneista johtuvista varauksista. Ilmiö kasvaa, kun lämpötila nousee ja pH on yli 9. Happovirhe ilmenee happamassa liuoksessa. Hap-pomolekyylit absorboituvat geelikerrokseen, ja sen myötä vetyionien aktiivisuus kasvaa geeli-kerroksessa, mikä johtaa väärään pH-mittausarvoon. Alla olevassa kuvassa 12 nähdään alkali- ja happovirhe, jotka vääristävät pH-mittausarvoa. Katkoviivalla on merkitty teoreettinen käyt-täytyminen ja tasaisella viivalla on merkitty kokeellinen käyttäytyminen. (Mettler-Toledo 2016, 89–90.)



KUVA 12. Happo ja alkalinen virhe. (mukaillen Mettler-Toledo 2016, 90)

Korkeat lämpötilat lyhentävät myös anturin käyttöikä (KUVIO 2). Näyteliuoksessa, jonka lämpötila on 25 °C, anturin käyttöikä on noin 12 kuukautta. Lämpötilan kaksinkertaistuttua käyttöikä putoaa 6 kuukauteen. Näyteliuoksen ollessa 75 °C anturin käyttöikä on 3 kuukautta. Sata-asteisessa näyteliuoksessa anturin käyttöikä on enää 1,5 kuukautta. (McMillan 1999, luku 6.42.)



KUVIO 2. Lämpötilan vaikutus pH anturin käyttöikäen. (mukaiillen McMillan 1999, 6.42)

9 TUTKIMUKSISSA KÄYTETYT pH-ANTURIT

“Vain Umicore Finland Oy:n käyttöön”

10 KOEJÄRJESTELYT

“Vain Umicore Finland Oy:n käyttöön”

11 TUTKIMUSTULOKSET

“Vain Umicore Finland Oy:n käyttöön”

12 JOHTOPÄÄTÖKSET

“Vain Umicore Finland Oy:n käyttöön”

LÄHTEET

- ABB. 2018. ABB measurement & analytics data sheet. Tbx5 pH, redox (ORP) sensors with diagnostics. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://search-ext.abb.com/library/Download.aspx?DocumentID=DS%2fTBX5-EN&LanguageCode=en&DocumentPartId=&Action=Launch>. Viitattu 23.7.2019
- Anttila, A., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H. & Pohjakallio, M. 2014. Tekniikan kemia. 10.-13., uudistettu painos. Porvoo: Bookwell Oy.
- Emerson. 2010. Theory and Practice of pH Measurement Rosemount. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.emerson.com/documents/automation/manual-theory-practice-of-ph-measurement-rosemount-en-70736.pdf>. Viitattu 21.7.2019
- Emerson. 2019. Reference Manual. Rosemount™
3300HT/3300HTVP/3400HT/3400HTVP/3500P/3500VP PERpH-X high performance pH/ORP sensors. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.emerson.com/documents/automation/manual-3300ht-3300htvp-3400ht-3400htvp-3500p-3500vp-perph-x-high-performance-ph-orp-sensors-rosemount-en-70678.pdf>. Viitattu 24.7.2019
- Endress+Hauser. Technical Information Orbipore CPS91D and CPS91. pH electrodes, analog or with digital Memosens technology. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://portal.endress.com/wa001/dla/5000557/6797/000/02/TI00375CEN_1415.pdf. Viitattu 24.7.2019
- Halonen, J & Siren, J. Freeport Cobalt Oy. 2016. Jätevesien käsittely. Sisäinen työohje.
- Halonen, J & Siren, J. Freeport Cobalt Oy. 2019. Liuoton tarveaineprosessit. Sisäinen työohje.
- Malinen, T. ABB. 2015. pH anturien teoria ja tekniikka. Sisäinen koulutusmateriaali.
- Siren, J. Freeport Cobalt Oy. 2019a. CO-strippaus. Sisäinen työohje.
- Siren, J. Freeport Cobalt Oy. 2019b. Liuoton kaasunpoistot. Sisäinen työohje.
- Siren, J. Freeport Cobalt Oy. 2019c. Rautasakan laadun seuranta ja hallinta. Sisäinen työohje.
- Hillilä, T. 2019. Henkilökohtainen tiedonanto, Sähköposti haastattelu 16.10.2019
- McMillan, G. 1999. Process/industrial instruments and controls handbook. 5., uudistettu painos. United States of America: McGraw-Hill. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.pdfdrive.com/process-industrial-instruments-and-control-handbook-volume-in-mcgraw-hill-handbooks-5th-ed-mcgraw-hill-d158431155.html>. Viitattu 20.7.2019
- Mettler-Toledo. 2016. pH Theory Guide. A Guide to pH Measurement Practice and Applications. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.mt.com/int/en/home/library/guides/process-analytics/ph-measurement-guide.html>. Viitattu 19.7.2019

Onkamo, M. 2010. pH:n mittaukset prosessiteollisuudessa. Tampereen ammattikorkeakoulu. Sähkötekniikan koulutusohjelma. Automaatiotekniikka. Opinnäytetyö (AMK). Saatavissa: https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/21425/Onkamo_Mari.pdf?sequence=1. Viitattu 20.7.2019

Rekrytointi 2020. Rekrytointi.com. Saatavissa: <https://rekrytointi.com/avoimet-tyopaikat/umicore-finland-oy/kesatyontekijoita/757907/>. Viitattu 21.4.2020

Unithai. 2016. Www-dokumentti. Saatavissa: <http://www.unithai.co.th/knowledge-detail.php?id=812&lan=en>. Viitattu 23.7.2019

