



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

89187

C (15) Patentti myönnetty
Patent meddelat 25 08 1993

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 25B 15/02, 1/34

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	891255
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	16.03.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	16.03.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	18.09.89
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	14.05.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
17.03.88 FR 8803446 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Atochem, La Défense 10 - 4 & 8, Cours Michelet, 92800 Puteaux, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Bouche-Pillon, Bernard, 1, Avenue de Dunkerque, 13117 Lavera, France, (FR)
2. Clair, René, La Vrignoise, Saint-Julien, 13500 Martigues, France, (FR)
3. Caujolle, Jean-Pierre, 1, Rue des Dahlias, 69630 Chaponost, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Elektrolyysikennon säätömenetelmä
Regleringsförfarande för en elektrolyscell

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 136806 (C 25B 15/02)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Käsillä oleva keksintö koskee elektrolyysikammion säätöprosessia, jossa kammiossa on tulo- ja poistovirtojen, elektrolyytin lämpötilan, eri konsentraatioiden sekä intensiteetin mitta- ja säätölaitteet; kaikki nämä laitteet on yhdistetty laskentasysteemiin, joka määrittää mitkä ovat todennäköisimmät arvot virtausnopeuksille, konsentraatioille ja intensiteetille; tätä kutsutaan vuorovaikutuskäsittelyksi jolla myös lähetetään signaaleja säätölaitteille; tämä prosessi on erityisen käyttökelpoinen elektrolysoitaessa NaCl:ia natriumin ja kloorin saamiseksi.

Den här inventionen behandlar om regleringprocess för en elektrolyskammare; i den här kammaren finns det mät- och regleringapparater och för in- och utströmningar, elektrolytets temperatur, olika koncentrationer och intensitet; alla de här apparaterna är konnekterade med kalkulationsystemet, som determinerar vilka värden som är de mest sannolika för strömningshastigheter, koncentrationer och intensitet; den här kallas för växelvärdbehandling och den ger signaler för regleringapparater; den här processen är speciellt användbar när det gäller att elektrolysera NaCl för att få klor och natrium.

Elektrolyysikennon säätömenetelmä

5 Esillä oleva keksintö koskee elektrolyysikennon säätömenetelmää. Elektrolyysiä sovelletaan esimerkiksi natriumkloridin vesiliuoksiin natriumin ja kloorin tuottamiseksi, joka onkin ainoa teollinen prosessi tähän tarkoitukseen.

10 Lyhyesti: sen sijaan että käytettäisiin esimerkiksi yhtä virtausmittaa vaikuttamaan virtauksen säätötimeen ja samanaikaisesti yhtä konsentraatiomittaa vaikuttamaan lämpötilan säätötimeen, keskitetään kaikki mitat, tutkitaan niiden vuorovaikutus kennon kokonaistaseen kanssa ja annetaan signaalit eri säätimille.

15 Elektrolyysi on prosessi, jota käytetään teollisuudessa tuottamaan esimerkiksi alkalimetallikloraatteja tai -hydroksideja. Natriumkloridin elektrolyysi kloorin ja natriumin tuottamiseksi on tärkein johtuen tuotannon suuresta volyy-
20 mistä ja siitä, että se on ainoa kyseiseen tarkoitukseen nykyään käytetty teollinen prosessi, katso esim. Kirk-Othemer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. painos, s. 799-865.

25 Tiedetään, että elektrolyysikennon tai -kennoryhmän toimintaa säädetään tavallisesti seurantasäädöllä, joka käyttää hyväkseen laitteiston sisääntulo- tai ulosmenoaukon suulla olevien tyypillisten antureiden tai elementtien antamia parametriarvoja. Näiden arvojen avulla on mahdollista säätää
30 laitteiston toimintaa, mikä johtuu säätölaitteista, joihin vaikuttavat ohjaussignaalit kuten myös tiettyjä parametrejä vastaavat signaalit (esimerkiksi jäännösyhdisteiden pitoisuuslaitteiston ulosmenoaukolla). Nämä säätölaitteet antavat käskysignaalin, jolloin on mahdollista käskää erityisesti
35 laitteistoon tuotujen taseiden ohjauslaitteita.

Tämä nykyisellä tekniikan tasolla varsin tunnettu menetelmä käyttää ainakin yhtä säätöpiiriä ja sillä on haittapuolia,

jotka johtuvat siitä, että antureiden antamat parametriarvot ovat näiden karakterististen parametrien likiarvoja, eivätkä erittäin tarkkoja arvoja. Tästä seuraa, että suoraan antureiden antamien karakterististen parametrien perusteella toimivan säätölaitteiston avulla ei ole mahdollista saada optimisäätökäskyjä, jotta elektrolyysikenno toimisi optimisaannilla.

Vanhastaan ehdotetaan käytettäväksi erityisiä elektrolyysikennon säätösysteemejä. Patentti US-4 035 268 esittää laitteiston kennossa olevien elektrodien välimatkan säätämiseen elohopeamenetelmäksi kutsutussa menetelmässä. Eurooppalainen patentti EP-99 795 kuvaa elektrolyysikennojärjestelmän intensiteetin säätösysteemin. Kuten aiemminkin, nämä laitteistot ovat vain paranneltuja perinteisiä säätimiä, mikä tarkoittaa, että jokin parametri on mitattu ja analysoitu tarkemmin ja se on lähetetty tavanomaiseen säätimeen.

Keksinnön tarkoituksena on korjata tunnettuja elektrolyysikennon toiminnan säädön vaikeuksia, erityisesti huomioimalla suuri määrä parametrejä ja laskemalla niiden tarkennetut arvot siten, että laitteiston toiminta voidaan säätää maksimaaliselle saannille. Tässä korjauslaskennassa lasketaan itse asiassa parametreille mitattujen arvojen riippuvuus toisistaan.

Esillä oleva keksintö koskee säätömenetelmää elektrolyysikennolle, joka sisältää:

- a) mittalaitteet, jotka antavat ainetaseiden mittasignaalit ainakin yhdestä saapuvasta tai lähtevästä tuotteesta,
- b) mahdollisesti ainakin yhden lähtevän tai saapuvan tuotteen säätölaitteet,
- c) ainakin yhden mittalaitteen elektrolyytin lämpötilan mittaamiseen ja mahdollisesti ainakin yhden laitteen tämän lämpötilan säätämiseen,
- d) laskentalaitteet, jotka on yhdistetty ainetaseiden mittaustalaitteisiin a ja elektrolyytin lämpötilan mittaustalaitteisiin c, ja jotka tunnetaan siitä, että

(i) laskentalaitteet d on yhdistetty ainakin yhteen intensiteetinmittauslaitteistoon,

(ii) laskentalaitteet d tutkivat vuorovaikutusta laitteiden a antamien ainetasearvojen ja intensiteetin arvojen välillä,

5 (iii) laskentalaitteet tuottavat ainakin yhden riippuvuussuhdekäsittelyllä parannetun signaalin, joka on sovellettavissa ainakin yhteen elementtiin ryhmistä, joihin kuuluvat ainetaseiden säätöjärjestelmät b, intensiteetinsäätölaitteet ja lämpötilansäätölaitteet.

10

Elektrolyysikennolla tarkoitetaan laitteistoa, jossa tapahtuu ainakin yksi kemiallinen reaktio johtuen potentiaali-erosta ja sähkögeneraattorin aikaansaamasta intensiteetistä; se voi olla esimerkiksi natriumkloridin elektrolyysi natriumkloraa-
15 riumkloraa-
natriumkloridin valmistamiseksi, fluorihydridihapon elektrolyysi puhtaan fluorin tuottamiseksi tai natriumkloridin vesiliuoksen elektrolyysi kloorin ja natriumin tuottamiseksi, jolloin tapahtumaa kutsutaan kloori/natrium-elektrolyysiksi. Tämä kloori/natrium-elektrolyysi suoritetaan tavallisesti
20 kolmen mahdollisen prosessin mukaan, jotka ovat kaikki teollisessa käytössä ja näistä käytetään nimityksiä:

- elohopeamenetelmä
- kalvomenetelmä
- väliseinämenetelmä.

25

Termi elektrolyysikenno tarkoittaa myös elektrolyysikennojen muodostamaa kokonaisuutta. Syöttötuotteeseen lasketaan kaikki se materiaalivirta, joka tulee sisään kennoon, esimerkiksi natriumkloridiliuos. Vastaavasti poistuvalla tuotteella
30 tarkoitetaan kennosta lähtevää materiaalivirtaa, esimerkiksi natriumliuosta ja natriumkloridia kalvomenetelmässä tai natrium- ja natriumkloridiliuoksia, jotka on saatu väliseinätai elohopeamenetelmässä. Esimerkiksi kaasuvirta, joka on useinkin vetykaasun muodostama, on myöskin kloori-natrium-elektrolyysikennosta poistuva tuote. Mittalaitteet a edustavat
35 laitteita, jotka ovat tyypillisiä kaasutai nestetaseen mittaamiselle, kuten kalvot ja mittarit esimerkiksi. Kaikki nämä systeemit lähettävät signaalin, joka edustaa ainetaset-

ta ja signaali voi olla sähköisessä muodossa, kuten jännite tai intensiteetti, tai se voi olla analoginen tai numeerinen tai myöskin radiosähköisessä muodossa. Se voi olla myöskin pneumaattinen signaali, joka on muutettavissa sähköiseksi signaaliksi.

Säätölaitteet b ovat esimerkiksi laitteita, jotka toimivat syöttö- tai poistuvan tuotteen hävikin määrän muutoksien perusteella. Yleensä käytetään pneumaattisia- tai sähköventtiileitä. Lisäksi voidaan käyttää myös pumppuja nopeuden muuntelemiseen.

Elektrolyytin lämpötilan mittauslaitteet c ovat nekin tunnettuja laitteita ja ne voivat sijaita lähellä elektrodeja tai aukossa, josta elektrolyytti tulee kennoon tai lähtee sieltä. Kuten laitteet a, ne lähettävät signaaleja - useimmiten sähköisiä - jotka edustavat lämpötilaa. Elektrolyytin lämpötilan säätölaite voi olla valittu tunnetuista lämmönvaihtolaitteista ja näiden laitteiden avulla elektrolyytin lämpötilaan voidaan vaikuttaa myös kennon sisääntuloaukolla.

Laskentalaitteet d ovat myöskin tunnettuja laitteita ja niihin sisältyy esimerkiksi analogisia tai numeerisia tai sekä analogisia että numeerisia elektronisia laskentapiirejä ja ne on yhdistetty mittauslaitteisiin a ja c tavanomaisilla yhdistämismenetelmillä. Laskentalaitteet d ovat mieluiten tietokonetyyppisiä laitteita, jotka voivat suorittaa numeerisia ja loogisia toimintoja ennalta ohjelmoitujen ohjeiden ja arvojen perusteella sekä mittauslaitteiden a ja c välittämien arvojen tai informaation perusteella. Näitä laskentalaitteita d suositellaan täydennettäviksi visualisoivilla laitteilla, kuten näyttöpäätteillä tai kirjoittimilla sekä tiedon taltioivilla laitteilla, kuten magneettisilla laitteilla.

Kennon intensiteetti kuvaa sähköistä intensiteettiä, joka mitataan elektrodien tai esimerkiksi anodien ja elohopeakeroksen välillä, jälkimmäinen elohopeamenetelmän ollessa ky-

seessä. "Intensiteetti" kuvaa myös kennokokonaisuuden intensiteettiä. Intensiteetin mittauslaitteet ovat tavallisia yleisesti käytettyjä laitteita kuten myös kyseisen intensiteetin säätölaitteet. Intensiteetin säätämiseksi voidaan
5 vaikuttaa esimerkiksi diodien jännitteeseen tai tassauntaajiin. Mittauslaitteisiin voivat myös sisältyä säätölaitteet.

Intensiteetin mittauslaitteet, kuten laitteet a ja c, lähettävät signaaleja, jotka edustavat kyseistä intensiteettiä.
10 Näiden analogisten tai numeeristen signaalejen suositellaan olevan sähköisiä. Intensiteetin mittauslaitteet on yhdistetty laskentalaitteisiin d. Yhdistäminen on yleensä toteutettu käyttäen sähköä johtavia kaapeleita, mutta keksintö ei sulje
15 pois mahdollisuutta käyttää radio- tai infrapuna-aaltoja yhdistämiseen.

Intensiteetin arvo, laitteen (tai laitteiden) a mittaama arvo ja laitteen c mittaama lämpötilan arvo (tai arvot) yhdistetään laskentalaitteilla d, jotka arvioivat näiden mit-
20 taarvojen keskinäisen vuorovaikutuksen; toisin sanoen matemaattisten menetelmien, fysiikan lakien ja elektrolyysiin soveltuvien kemian lakien avulla laskentalaitteet d vertaavat näitä mitta-arvoja toisiinsa, vertaavat niitä elektro-
25 lyysikennon jopa osittaiseen ainetaseeseen ja pääättelevät todennäköisimmät arvot mitatuille arvoille sekä muille arvoille, joita ei mitata ja jotka tuotetaan laskennallisesti, ja kyseisillä laskentalaitteilla d voidaan myöskin tuottaa parannettu signaali, jota voidaan soveltaa säätölaitteisiin,
30 jotka vaikuttavat joko virtausnopeuteen, intensiteettiin tai elektrolyytin lämpötilaan. Sanotaan, että laskentalaitteet d käsittelevät vuorovaikutusta. Vuorovaikutuksen käsittelyn periaate selitetään yksityiskohtaisesti jäljempänä.

35 Keksinnön mukaan on välttämätöntä mitata yhden lähtevän tai tulevan tuotteen virtausnopeus; esimerkiksi kloori/natrium-elektrolyysissä voidaan valita suolaliuoksen, veden tai natriumin virtausnopeus. On myöskin tärkeää mitata elektrolyy-

tin lämpötila sekä sähköinen intensiteetti; seuraavaksi tutkitaan näiden mittojen keskinäinen riippuvuus mahdollisesti yhdistämällä ne fysikaalis-kemiallisiin sääntöihin, joita niiden on noudatettava, esimerkiksi syntyneen vedyn määrä voidaan yhdistää intensiteettiin. Laskentalaitteet d lähettävät ainakin yhden säätösignaalin, jota voidaan soveltaa intensiteetinsäätölaitteisiin, laitteisiin, jotka säätelevät yhtä tulevaa tai poistuvaa tuotetta tai lämpötilansäätölaitteisiin. Säädettyväksi voidaan valita tuleva tai poistuva tuote, jota ei ole käytetty mittana vuorovaikutuslaskennassa. Esimerkiksi tuotetun vedyn määrää kennon ulostuloaukollla, elektrolyytin lämpötilaa ja intensiteettiä käytetään laskentalaitteissa luotaessa signaalia, jota voidaan soveltaa säädettyessä elektrolysoitavan liuoksen virtausnopeutta.

Laskentalaitteet d tuottavat myös signaalin, joka soveltuu virtausnopeuden ja intensiteetin vuorovaikutusarvon säätelyyn. On siis tunnettava täydellisesti elektrolyysikennon toimintaolosuhteet. Säätölaitteisiin sovellettavissa oleva(t) signaali(t) edusta(v)a(t) itse asiassa eri säätimien ohjauskohtaa. Nämä signaalit, jotka edustavat virtausnopeuden, lämpötilan tai intensiteetin arvoja, ovat tuloksina vuorovaikutuslaskelmasta ja useammista kiinteistä kriteereistä, kuten maksimituotanto tai arvo, jota intensiteetti ei saa ylittää jne. Vuorovaikutuslaskelman avulla saadun vuorovaikutustaseen ja eri kriteereiden avulla voidaan myös vaikuttaa yhteen tai useampaan säätimeen, eli modifioida manuaalisesti säätimen tai säätimien ohjauskohtaa/kohtia.

Erään esillä olevan keksinnön suosittelman menettelytavan mukaan voitaisiin suorittaa vuorovaikutuskäsittely useammalle virtausnopeudelle ja toimia siten, että laskentalaitteet d antavat useampia säätösignaaleja, joita voidaan soveltaa yhteen tai useampaan laiteryhmään, jotka koostuvat virtausnopeudensäätölaitteista b, intensiteetinsäätölaitteesta ja lämpötilansäätölaitteesta.

Seuraavassa vuorovaikutuskäsittely selitetään yksityiskoh-
taisesti lähtien liikkeelle laskuesimerkistä.

Oletetaan johto, joka kuljettaa kokoonpuristamatonta fluidia
5 ja tähän johtoon on asennettu kaksi virtausmittaria A ja B.

Virtausmittarissa A on turpiinianturi ja virtausmittarissa B
esimerkiksi aukkoanturi. Näiden kahden laitteen yhtäikainen
mittaus antaa tulokseksi:

- 10 - virtausmittarille A arvon $m_A = 100$
- virtausmittarille B arvon $m_B = 105$.

Näissä olosuhteissa itsenäisillä laitteilla mitataan kaksi
samaa suuruusluokkaa olevaa arvoa, jotka kuitenkin poikkeaa-
15 vat mitan todellisesta arvosta, jota seuraavassa merkitään
M-kirjaimella.

On laskettava arvot $\hat{m}_A$ ja $\hat{m}_B$, jotka ovat lähempänä arvoa M
kuin arvot m_A ja m_B .

20

Laitteen A rakentaja painottaa, että hän on suorittanut vir-
taukselle M n kappaletta kokeita, joiden perusteella on saa-
tu kokonaisuus W_A mittoja M:lle.

25 W_A :lla on esimerkiksi keskihajonta $S_A = 2$ ja sen keskiarvo on
M.

W_A noudattaa normaalijakaumalakia, eli lain varianssi on
tunnetusti

30

$$\frac{1}{S_A \sqrt{2\pi}} * e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{M-m}{S_A} \right)^2}$$

35

Myös laitteen B rakentaja painottaa, että hän on suorittanut
virtaukselle M n kappaletta kokeita, joden perusteella on
40 saatu kokonaisuus W_B mittoja M:lle.

W_B :lla on esimerkiksi keskihajonta $S_B = 4$ ja sen keskiarvo on M .

Myös tämän kokonaisuuden varianssi on

$$\frac{1}{S_B \sqrt{2\pi}} * e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{M-m}{S_B} \right)^2}$$

W_A :ssa todennäköisyys saada arvo m'_A , joka on mahdollisimman lähellä arvoa m_A , ilmaistaan:

$$\text{Prob } (m_A - dm/2 < m'_A \leq m_A + dm/2) = \frac{1}{S_A \sqrt{2\pi}} * e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{M-m'_A}{S_A} \right)^2} * dm$$

jossa dm on differentiaali muuttujan m suhteen.

W_B :ssä todennäköisyys saada arvo m'_B , joka on mahdollisimman lähellä arvoa m_B , ilmaistaan:

$$\text{Prob } (m_B - dm/2 < m'_B \leq m_B + dm/2) = \frac{1}{S_B \sqrt{2\pi}} * e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{M-m'_B}{S_B} \right)^2} * dm$$

Koska tapahtumat A ja B ovat riippumattomat, on yhdistetty todennäköisyys sekä A:n että B:n samanaikaiselle toteutumiselle

$$\text{Prob } (A \cap B) = \text{prob } (A) \times \text{prob } (B).$$

Annetaan muuttujille arvot

$$X_A = \frac{M - m'_A}{S}$$

$$X_B = \frac{M - m'_B}{S}$$

5

Todennäköisyys W_A :n ja W_B :n samanaikaiselle toteutumiselle arvojen m'_A ja m'_B ollessa mahdollisimman lähellä havaittuja arvoja m_A ja m_B on muotoa

$$10 \quad \text{Prob} [(m_A - dm/2 < m'_A \leq m_A + dm/2) \cap (m_B - dm/2 < m'_B \leq m_B + dm/2)] =$$

$$15 \quad \frac{dm^2}{2\pi S_A S_B} * e^{-\frac{X_A^2}{2}} * e^{-\frac{X_B^2}{2}} = \frac{e^{-\frac{(X_A^2 + X_B^2)}{2}}}{2\pi S_A S_B} * dm^2$$

20 Analyttiset testit etsitylle todennäköisyydelle näyttävät todistettavasti, että todennäköisyys kasvaa yksiselitteisesti, kun termi

$$25 \quad \frac{X_A^2 + X_B^2}{2} \quad \text{pienenee.}$$

Toisin sanoen: todennäköisyys saavuttaa yhtäaikaisesti W_A :ssa ja W_B :ssä arvot m_A ja m_B on maksimissaan, kun termi

$$30 \quad \frac{X_A^2 + X_B^2}{2} \quad \text{on minimissään.}$$

35

Tällöin koska

$$40 \quad \frac{X_A^2 + X_B^2}{2}$$

on minimissään, ovat todennäköisimmät saadut arvot $\hat{m}_A$:lle ja $\hat{m}_B$:lle

$$45 \quad \begin{aligned} \hat{m}_A &= m_A + S_A X_A = M + m_A - m'_A \\ \hat{m}_B &= m_B + S_B X_B = M + m_B - m'_B. \end{aligned}$$

Koska laitteet A ja B mittaavat samaa suuretta M, on etsittävä arvo, jolla $\hat{m}_A$ ja $\hat{m}_B$ ovat yhtä suuria.

5 Merkitään $y = \hat{m}_A - \hat{m}_B$ loogiseksi ehdoksi m:n arviolle. Nyt numeerinen ongelma on siis laskea samanaikaisesti

$$10 \quad \frac{X_A^2 + X_B^2}{2} : n \text{ minimi ehdolla } y = 0.$$

Koska $y = 0$ päästään haluttuun tulokseen minimoimalla apufunktio

$$15 \quad z = \frac{X_A^2 + X_B^2}{2} + k*y, \text{ jossa}$$

20 k on ongelman uusi tuntematon ja sitä kutsutaan Lagrangen multiplikaattoriksi.

Funktiolla z on ääriarvo, koska derivaatoille X_A :n ja X_B :n suhteen pätee

$$25 \quad \frac{\delta z}{\delta X_A} = 0$$

$$30 \quad \frac{\delta z}{\delta X_B} = 0$$

kaikilla suoritetuilla laskelmilla ja nämä kaksi yhtälöä voidaan esittää muodossa

35

$$(1) \begin{cases} X_A + kS_A = 0 \\ X_B - kS_B = 0 \end{cases}.$$

40 Muuttujat X_A ja X_B , jotka on korvattu lausekkeessa $(m_A + S_A X_A = m_B + S_B X_B)$, antavat lausekkeen

$$kS_A^2 + kS_B^2 = m_A - m_B, \text{ eli}$$

$$k = \frac{m_A - m_B}{S_A^2 + S_B^2} .$$

5 Sijoitetaan k:n arvo lausekkeeseen (1), jolloin saadaan

$$10 \quad X_A = \frac{-S_A^*(m_A - m_B)}{S_A^2 + S_B^2}$$

$$15 \quad X_A = \frac{S_B^*(m_A - m_B)}{S_A^2 + S_B^2} .$$

Lopuksi saadaan:

$$20 \quad \hat{m}_A = m_A - \frac{S_A^2(m_A - m_B)}{S_A^2 + S_B^2}$$

$$25 \quad \hat{m}_B = m_B + \frac{S_B^2(m_A - m_B)}{S_A^2 + S_B^2} .$$

30 Numeerinen sovellus edellä saaduille tuloksille on:

$$35 \quad \hat{m}_A = 100 - \frac{4*(100-105)}{4 + 16} = 100 + 1 = 101$$

$$40 \quad \hat{m}_B = 105 + \frac{16*(100-105)}{4 + 16} = 105 - 4 = 101$$

Todennäköisin arvo (eikä suinkaan lähin arvo) M:lle on 101.
Mittojen $\hat{m}_A$ ja $\hat{m}_B$ vuorovaikutus on siis

$$45 \quad \hat{m}_A = \hat{m}_B = 101.$$

Varmuus saada arvoja m, jotka ovat lähempänä todellista arvoa kuin m:n käsittelemättömät arvot, varmistetaan lisäämällä mittauskertojen määrää ja niiden käsittelyä.

Virheet vähenevät 50 % mitalle A ja 66 % mitalle B, mikäli todellinen arvo on 102 ja B:n lisävirhe muuttuu myös samalla tavoin.

- 5 Käsittelyn hyötysuhde kasvaa alkuperäisten mittausten määrän kasvulla, käsittelyjen toiston määrän kasvulla ja myöskin mittauksen absoluuttisella tarkkuudella ja/tai virheellä. Vuorovaikutuslaskelmaa voidaan laajentaa alkuperäismittausten määrällä, joihin vaikuttaa tietty määrä jännitteitä, edellyttäen tietenkin, että jännitteiden määrä on pienempi kuin mittausten lukumäärä. Voidaan käyttää esimerkiksi metodia, jonka G.V. Reklaitis, A.Ravindran ja K.M. Ragsdell ovat kuvanneet kirjassa "Engineering optimization, Methods and applications", John Wiley & Sons 1983, s. 184-189. Vuorovaikutuslaskelma huomioi esimerkiksi atomien säilymisen kemiallisessa reaktiossa, entalpiataseen säilymisen, elektronien säilymisen, täyteaineet tai elektrokemiallisen taseen.

- 20 Erään toisen keksinnön toteutustavan mukaan vuorovaikutuskäsittelyllä parannettu signaali sovelletaan suoraan ainakin yhteen elementtiin, joka kuuluu joko ryhmään virtausnopeuden säätölaitteet b, intensiteetinsäätölaitte tai lämpötilansäätölaitte. Tämä yhdistäminen toteutetaan samalla tavoin kuin yhdistetään esimerkiksi mittalaitteet a ja laskentalaitteet b, jolloin kyseeseen tulevat analogiset, numeeriset, sähköiset tai pneumaattiset liittämiset tai näiden yhdistelmät. Erään toisen keksinnön toteutustavan mukaan laskentalaitteita d ei sovelleta suoraan säätölaitteeseen. Voi olla esimerkiksi tulovirtausnopeuden suora säätö ja elektrolyytin tulolämpötilaan sovellettavissa oleva signaali ja tällöin muutetaan manuaalisesti elektrolyytin tulolämpötilan ohjauspistettä.

- 35 Erään toisen keksinnön suosittaman toteutustavan mukaan elektrolyysikennossa voi olla mittalaitteet e, jotka antavat signaaleja ainakin jomman kumman, saapuvien tai lähtevien tuotteiden, pitoisuuksista ja nämä signaalit välitetään laskentalaitteisiin d.

Nestefaasin ollessa kyseessä "pitoisuudella" tarkoitetaan konsentraatiota ja kaasufaasin suhteen tarkoitetaan pH:ta, konsentraatiota tai osapainetta. Ei ole välttämätöntä mitata kaikkien tulevien tai lähtevien tuotteiden konsentraatioita, vaan esimerkiksi kloori/natrium-elektrolyysissä riittää tun-
5 tea kloorin mukana poistuvan hapen pitoisuus. Tämä mitta li-
sättynä aikaisempiin mittoihin, eli tulevan tai lähtevän
tuotteen virtausnopeuteen, elektrolyytin lämpötilaan ja in-
tensiteettiin, mahdollistaa vuorovaikutuksen parantamisen.
10 Erään toisen keksinnön suosittaman toteutustavan mukaan voi-
daan mitata muiden saapuvien tai poistuvien tuotteiden pi-
toisuuksia tai useampia pitoisuuksia toisista ja vain yksi
pitoisuus toisista tuotteista. Esimerkiksi kloori/natrium-
elektrolyysissä suositellaan mitattavaksi hapen pitoisuus
15 kloorissa ja samalla natriumin ja kloridin määrä kennosta
poistuvassa tuotteessa.

Erään toisen keksinnön suosittaman toteutustavan mukaan las-
kentalaitteet d voivat antaa yhden tai useamman vuorovaiku-
20 tuskäsittelyllä parannetun signaalin, joka on sovellettavis-
sa saapuvan tai poistuvan tuotteen pitoisuuselementin kont-
rollilaitteisiin. Voidaan esimerkiksi modifioida saapuvan
yhdistetuotteen pitoisuutta ennen elektrolyysiä lisäämällä
siihen laimentavaa ainetta tai puhdasta tuotetta elektro-
25 lysoitavaksi pitoisuuden lisäämiseksi. Täten esimerkiksi
natriumkloridin elektrolyysissä voidaan lisätä natriumklori-
dia saapuvaan tuotteeseen kloridikonsentraation suurentami-
seksi tai lisätä vettä kyseisen konsentraation pienentämi-
seksi ja voidaan myöskin modifioida sen pH:ta.

30 Voidaan, kuten saapuville tai poistuville tuotteille, mitata
pitoisuus ja säätää toista, joko saapuvaa tai lähtevää tuo-
tetta. Laitteet d voivat antaa myös sovellettavissa olevia
tai suoraan sovellettavia signaaleja.

35 Erään toisen keksinnön suosittaman toteutustavan mukaan ken-
nossa voi olla mittalaitteet f ainakin toiselle paramet-
reistä paine ja lämpötila kyseisen parametrin kuullessa ai-

nakin yhteen elementtiin ryhmistä, jotka muodostuvat saapuvista tai lähtevistä tuotteista ja kennon osastoista ja nämä mittalaitteet f on yhdistetty laskentalaitteisiin d.

- 5 Nämä lämpötilat eivät selvästikään koske elektrolyytin lämpötilaa elektrolyysikennossa, mikä on aina huomioitava.

Erään toisen keksinnön suosittaman toteutustavan mukaan kennossa voi olla säätölaitteet g ainakin toiselle parametreistä paine ja lämpötila kyseisen parametrin kuullessa ainakin yhteen elementtiin ryhmistä, jotka muodostuvat saapuvista tai lähtevistä tuotteista. Laskentalaitteet d antavat säätösignaaleja, joista jotkut ovat sovellettavissa säätölaitteisiin g ja joitakin sovelletaan suoraan laitteisiin g.

15 Paine tai lämpötila, jota säädetään laskentalaitteiden d antamalla signaalilla, voi olla mitattu tai jokin muu. Täten voidaan siis esimerkiksi mitata saapuvan, elektrolysoitavan tuotteen lämpötila, huomioida se vuorovaikutuslaskelmassa ja laskentalaitteiden antamalla vuorovaikutuslaskelman perusteella parannetulla signaalilla säätää jonkin elektrodin vapauttaman kaasun painetta.

25 Esillä oleva keksintö on erityisen hyödyllinen kloori/natrium-elektrolyysissä.

Sovelluksissa, joissa on huomioitu keksinnön mukaiset säätölaitteistot, kokemus osoittaa, että laitteiston toimiminen optimisaannilla on mahdollista, kun mitattuihin virtausnopeuksien ja pitoisuuksien arvoihin sekä intensiteettiin on vaikutettu vuorovaikutuskäsittelyllä. Tekniikan tasoa edustavissa laitteistoissa, jotka eivät käytä vuorovaikutuskäsittelyä tämänkaltaisissa sovelluksissa ja jotka eivät käsittele saapuvien reaktioon osallistuvien yhdisteiden virtausnopeuksien arvojen, intensiteetin ja mahdollisesti poistuvien yhdisteiden pitoisuuksien arvojen välisiä vuorovaikutussuhteita, saanti on huomattavasti pienempi.

Esillä oleva keksintö on erityisen hyödyllinen elohopea-elektrolyysimenetelmässä, jolloin vetyvirta voidaan yhdistää suoraan elektronivirtaan.

- 5 Laskentalaitteet antavat myös laskelmien välituotteita ja erityisesti todennäköisimpiä arvoja, joita voidaan sitten verrata mitattuihin arvoihin. Niiden ero ilmaistaan korjauskertoimen muodossa. Näiden korjauskertoimien pysyvä huomioi-
- 10 nasta huolehtimisen säilyttäen prosessin matriisiin.

Seuraava esimerkki havainnollistaa kloori/natrium-elektrolyysikennon olosuhteita elohopeamenetelmässä.

- 15 Mitatut arvot:

	Saapuvan suolaliuoksen virtausnopeus (l/h)	950
	Saapuvan suolaliuoksen lämpötila (°C)	44
	Saapuvan natriumkloridin konsentraatio (g/l)	303,8
20	Saapuvan sulfaatin (SO ₄ :a) konsentraatio (g/l)	2,9
	Saapuvan NaOH:n konsentraatio (g/l)	0,22
	Saapuvan Na ₂ CO ₃ :n konsentraatio (g/l)	0,87
	pH alussa	8
25	Natrium/vesi-virtausnopeus alussa (l/h)	74
	Natrium/vesi-lämpötila alussa (°C)	40
	Natrium/vesi-konsentraatio alussa (massa-%)	0,0001
30	Natrium/vesi-virtausnopeus poistuesssa (l/h)	229
	Natrium/vesi-lämpötila poistuesssa (°C)	84
	Natrium/vesi-konsentraatio poistuesssa (massa-%)	33,1
35	Poistuvan suolaliuoksen virtausnopeus (l/h)	765
	Poistuvan suolaliuoksen lämpötila (°C)	82
	Poistuvan suolan konsentraatio (g/l)	209,1
	Poistuvan sulfaatin (SO ₄ :a) konsentraatio (g/l)	3,6
	Poistuvan ClO:n (ClO:na) konsentraatio (g/l)	1,99
	Poistuvan ClO ₃ :n (ClO ₃ :na) konsentraatio (g/l)	0,16

	pH lopussa	3,9
	Hapen osuus kloorissa (%:a määrästä)	2,4
5	Kennon intensiteetti (k-amp)	70,5
	Kennon jännite (V)	3,43
	H ₂ :n poistuminpaine (kPa)	135,5
	Cl ₂ :n poistumispaine (kPa)	67,8
10	Vallitseva lämpötila (°C)	25
	Intensiteetin suhteellisen mittausvirheen ja muiden virtojen suhteellisen virheen välinen suhde	0,1
15		

Mitattu ja korjattu virta	Mitatut arvot	Virhe %	Riippuv. arvo	Poikke- ama %
NO1 : Intensiteetti A	70500,0	0,5	70453,6	0,065
NO2 : Vesi saapuvassa suo- laliuoksessa g/h	831375,4	5,0	869903,7	-4,634
NO3 : Suola saapuvassa suo- laliuoksessa g/h	288610,0	5,0	302221,7	-4,716
NO4 : Sulfaatti saapuvassa suolaliuoksessa g/h	4075,1	5,0	4074,8	0,006
NO5 : HCl saapuvassa suola- liuoksessa g/h	0,0	5,0	0,0	0,000
NO6 : Natrium saapuvassa suolaliuoksessa g/h	209,0	5,0	209,0	0,007
NO7 : Karbonaatti saapuvassa suolaliuoksessa g/h	826,5	5,0	826,7	0,035
NO8 : Vesi lähtevässä suo- laliuoksessa g/h	680939,8	5,0	669913,4	1,619
NO9 : Suola lähtevässä suo- laliuoksessa g/h	159961,5	5,0	157264,5	1,635
NO10: Liuennut kloori läht. suolaliuoksessa g/h	156,1	5,0	156,1	-0,025
NO11: Sulfaatti lähtevässä suolaliuoksessa	4073,6	5,0	4074,8	-0,029
NO12: Kloriitti lähtevässä suolaliuoksessa	489,7	5,0	490,0	-0,057
NO13: Hypokloriitti läht. suolaliuoksessa g/h	1551,9	5,0	1555,4	-0,227
NO14: HCl lähtevässä suola- liuoksessa g/h	3,5	5,0	3,5	0,000
NO15: Vesi/natrium-syöttö, veden virtaus g/h	73790,5	5,0	73535,9	0,345
NO16: Vesi/natrium-syöttö, natriumin virtaus g/h	0,0	5,0	0,0	0,345
NO17: Natriumin tuotanto, veden virtaus g/h	208252,1	5,0	201893,2	3,053
NO18: Natriumin tuotanto, natriumin virtaus g/h	103036,5	5,0	99890,3	3,053
NO19: H ₂ :n tuotanto, tarvi- tun veden virtaus g/h	8087,1	5,0	8081,8	0,065
NO20: H ₂ :n tuotanto, vedyn virtaus g/h	2630,2	5,0	2628,5	0,065
NO21: Cl ₂ :n tuotanto, tarvi- tun veden virtaus g/h	16704,4	5,0	17198,3	-2,956
NO22: Cl ₂ :n tuotanto, kloori- nin virtaus g/h	84037,1	5,0	86368,2	-2,773
NO23: Cl ₂ :n tuotanto, hapen virtaus g/h	909,0	5,0	913,1	0,454
NO24: Cl ₂ :n tuotanto, CO ₂ :n virtaus g/h	343,0	5,0	343,1	0,036

Muodostetaan vuorovaikutuksessa olevat virrat:

	Kennon intensiteetti	70454 A
	Katodin hyötysuhde	95,01 %
5	Anodin hyötysuhde	92,56 %
	Anodin hyötysuhde (kloorin poiston jälkeen)	95,34 %
	Korjattu saapuva suolaliuos:	
	Virtausnopeus	994,0 l/h
10	NaCl-konsentraatio	304,0 g/l
	Sulfaattikonsentraatio (SO ₄ :na)	2,77 g/l
	Korjattu lähtevä suolaliuos:	
	Virtausnopeus	752,6 l/h
15	NaCl-konsentraatio	209,0 g/l
	Sulfaattikonsentraatio (SO ₄ :na)	3,66 g/l
	Kloraattikonsentraatio (ClO ₃ :na)	0,163 g/l
	ClO-konsentraatio (ClO:na)	2,03 g/l
20	Korjattu saapuva natrium/vesi:	
	Virtausnopeus	73,7 l/h
	Natriumkonsentraatio	0,0 %
	Korjattu lähtevä suolaliuos:	
25	Virtausnopeus	222,0 l/h
	Natriumkonsentraatio	33,10 %
	Kloorin puhtaus:	
	Happi/kloori-prosenttiosuus	2,33 %
30	Kennon tuotto:	
	Kloorin virtausnopeus kennossa	86 368 kg/h
	Kloorin kokonaisvirtausnopeus	88 962 kg/h
	100 %:n natriumin tuotanto	99 890 kg/h
35	Vedyn tuotanto	2 629 kg/h
	HCl kloorin poistoon 100 %:na	1,08 kg/h

Sähkönkulutus

Natriumintuotanto A 2419,0 kWh/tonni, 100 %

Kloorintuotanto A 2716,0 kWh/tonni kokonaismäärä.

- 5 Tässä esimerkissä ei ole esitetty kuin vuorovaikutuslaskelman lopputulokset. Selvyiden vuoksi ei ole mahdollista esittää näiden parametrien vaihtelua ajan kuluessa. Vuorovaikutusarvojen avulla voidaan vaikuttaa tiettyihin säätimien ohjauspisteisiin. Esimerkkitapauksessa valittiin säädeltäviksi saapuvan suolaliuoksen virtausnopeus ja lämpötila sekä
10 syöttöveden virtausnopeus ja lämpötila.

- Laskelmista ilmenee vielä yksi keksinnön etu, nimittäin tarkasteltaessa suhteellisia poikkeamia voidaan havaita, mikä
15 mitta on heikoin lenkki ja siten siis korjausta vaativa.

Patenttivaatimukset

1. Säästömenetelmä elektrolyysikennolle, joka sisältää:

a) mittalaitteet, jotka antavat ainetaseiden mittasignaalit ainakin yhdestä saapuvasta tai lähtevästä tuotteesta,

5 b) mahdollisesti ainakin yhden lähtevän tai saapuvan tuotteen säästölaitteet,

c) ainakin yhden mittalaitteen elektrolyytin lämpötilan mittaamiseen ja mahdollisesti ainakin yhden laitteen tämän lämpötilan sääntämiseen,

10 d) laskentalaitteet, jotka on yhdistetty ainetaseiden mittaustalaitteisiin (a) ja elektrolyytin lämpötilan mittaustalaitteisiin (c), **tunnettu** siitä, että

(i) laskentalaitteet (d) on yhdistetty ainakin yhteen intensiteetin mittaustalaitteistoon,

15 (ii) laskentalaitteet (d) tutkivat vuorovaikutusta laitteiden (a) antamien ainetasearvojen ja intensiteetin arvojen välillä, ja

20 (iii) laskentalaitteet tuottavat ainakin yhden riippuvuussuhdekäsittelyllä parannetun signaalin, joka on sovellettavissa ainakin yhteen elementtiin laiteryhmistä, joihin kuuluvat ainetaseiden säästöjärjestelmät (b), intensiteetinsäästölaitteet ja lämpötilansäästölaitteet.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että laskentalaitteet (d) lähettävät ainakin yhden säästösignaalin, joka sovelletaan suoraan ainakin yhteen elementtiin ryhmästä, johon kuuluvat virtauksensäästölaitteet (b), intensiteetinsäästölaite ja lämpötilansäästölaite.

30 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että elektrolyysikkenno sisältää mittalaitteet (e), jotka lähettävät pitoisuusmittaussignaaleja ainakin yhdestä tuotteesta, joka on valittu saapuvista tai lähtevistä tuotteista, ja siitä, että signaalit on yhdistetty laskentalaitteisiin (c).

4. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kennossa on mittalaitteet (f) aina-

kin toiselle muuttujista paine ja lämpötila kyseisen parametrin kuullessa ainakin yhteen elementtiin ryhmistä, jotka muodostuvat saapuvista ja lähtevistä tuotteista ja kennon osastoista, ja siitä, että nämä mittalaitteet (f) on yhdistetty laskentalaitteeseen (d).

Patentkrav

1. Regleringsförfarande för en elektrolyscell som omfattar:
 - 10 a) måtanordningar, vilka ger måtsignaler av materialbalanser från åtminstone en inkommande eller utgående produkt,
 - b) möjliga regleringsanordningar för åtminstone en inkommande eller utgående produkt,
 - c) åtminstone en måtanordning för mätning av elektrolytens
 - 15 temperatur och möjligen åtminstone en anordning för reglering av denna temperatur, och
 - d) kalkyleringsanordningar, vilka är förbundna med måtanordningarna för materialbalanserna (a) och måtanordningarna för elektrolytens temperatur (c), **kännetecknat** av att
 - 20 (i) kalkyleringsanordningarna (d) är förbundna med åtminstone en anordning för mätning av intensitet,
 - (ii) kalkyleringsanordningarna (d) granskar växelverkan mellan de av anordningarna (a) utgivna materialbalansvärdena och intensitetsvärdena, och
 - 25 (iii) kalkyleringsanordningarna producerar åtminstone en medelst avhängighetsförhållandebehandling förbättrad signal som kan tillämpas på åtminstone ett element av anordningsgrupper som består av regleringssystemen för materialbalanser (6), anordningar för reglering av intensitet och anordningarna för reglering av temperatur.
 - 30
2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att kalkyleringsanordningarna (d) utsänder åtminstone en regleringssignal som tillämpas direkt på åtminstone ett element
- 35 av gruppen som består av strömningsregleringsanordningarna (b), anordningen för reglering av intensitet och anordningen för reglering av temperatur.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknat** av att elektrolyscellen innehåller måtanordningar (e), vilka utsänder koncentrationsmätningssignaler från åtminstone en produkt som är vald från de inkommande och utgående produkterna, och att signalerna är kopplade till kalkyleringsanordningarna (c).

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** av att cellen omfattar måtanordningar (f) för åtminstone en av variablerna tryck och temperatur, varvid nämnda parameter hör till åtminstone ett element av grupper som består av de inkommande och utgående produkterna och cellens avdelningar, och att dessa måtanordningar (f) är förbundna med kalkyleringsanordningen (d).