

Opinnäytetyö

Prosessi- ja materiaalitekniikan koulutusohjelma

NPROMS14

2017

Niko Jokela

# NIKKELIEMISSION VÄHENTÄMINEN APUAINEILLA NIKKELIELEKTROLYYSISSÄ

OPINNÄYTETYÖ AMK | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Prosessi- ja materiaalitekniikan koulutusohjelma

Ohjaajat: Hanna Hänninen, lehtori, Turun ammattikorkeakoulu  
Tuomo Laukkanen, tutkimusinsinööri, DI, NNH

**Niko Jokela**

# NIKKELIEMISSION VÄHENTÄMINEN APUAINEILLA NIKKELIELEKTROLYYSISSÄ

Työn tarkoituksena oli kokeilla uusia vaihtoehtoisia apuaineita Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n (NNH) elektrolyysiosastolla nikkeliemissioiden vähentämiseksi.

NNH:n elektrolyysiosastolta pääsee liikaa nikkeliä ilmaan ja nikkeliemissioita elektrolyysihallissa ylittää haitalliseksi tunnetun pitoisuuden. Tällä on vaikutuksensa sekä ympäristölle, että elektrolyysihallissa työskenteleville ihmisille, joiden on pidettävä suojaimia hallissa työskennellessään. Ilman suojainten käyttöä he voivat altistua nikkeliä, jolla on monia haitallisia terveysvaikutuksia.

Kirjallisuusselvityksen perusteella nikkeliemissiot johtuvat anodilla syntyvistä kaasukuplista, jotka pinnalle noustuaan hajoavat ja levittävät nikkeliä ilmaan. Selvityksen mukaan emissiota voi parhaiten vähentää käyttämällä elektrolyysiliuoksen seassa pinta-aktiivisia apuaineita. Apuaineet joko luovat elektrolyysialtaan pinnalle vaahtokerroksen, joka estää nikkelin nousua ilmaan, tai saavat kaasukuplat hajoamaan rauhallisemmin.

Kokeisiin valittiin tällä hetkellä tuotannossa käytössä olevan natriumlauryylisulfaatin lisäksi kolme muuta apuainetta. Kokeet tehtiin NNH:n tutkimuslaboratoriossa Harjavallassa. Koetta varten oli tehty elektrolyysikennon pienoismalli. Jokaista apuainetta lisättiin kolme eri pitoisuutta katolyttin joukkoon ja tehtiin elektrolyysi. Ajon aikana mitattiin automaattisesti kennon jännite, lämpötilat sekä poistoputken ilmavirtaus. Nikkeliemissiot selvitettiin isokineettisellä näytteenotolla, jossa altaasta nousevaa ilmaa imettiin kaasunpesupullojen läpi ja analysoitiin ICP-OES -tekniikalla. Kokeiden jälkeen havainnoitiin myös syntyneiden katodilevyjen laatu.

Tulosten perusteella ei löydetty parempaa vaihtoehtoa käytössä olevalle natriumlauryylisulfaatille: se vähensi nikkeliemissioita eniten, sillä oli paras vaikutus katodien laatuun ja se oli myös energiatehokkain vaihtoehto kaikista kokeen apuaineista.

**ASIASANAT:**

nikkeliemissio, happosumu, elektrolyysi, pinta-aktiiviset aineet

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Degree Programme in Chemical Engineering

Supervisors: Hanna Hänninen, senior lecturer, Turku University of Applied Sciences  
Tuomo Laukkanen, research engineer, M. Sc. (Tech), NNH

**Niko Jokela**

# NICKEL EMISSION SUPPRESSION IN NICKEL ELECTROLYSIS BY ADDITIVES

The purpose of this thesis was to test alternative additives for suppression of nickel emission in the Norilsk Nickel Harjavalta electrolysis plant.

The amount of nickel in the electrolysis hall surpasses the threshold limit value. This affects both the environment and the workers who must wear respirator masks in the hall. Otherwise they could be exposed to nickel, which has many adverse health effects.

According to the literature, the nickel emission is caused by gas bubbles generated at the anodes. When the bubbles rise to the surface, they burst and release nickel into the air. According to the literature, the best way to suppress emissions is to use surface-active additives in the leach solution. The additives either create a foam layer which blocks the nickel particles or make the bubbles burst more smoothly.

In the experimental part, three new additives were tested alongside sodium dodecyl sulfate, which is currently used in the electrolysis plant for emission suppression. The tests were conducted in the NNH research laboratory using a model of an electrolysis cell. Three different concentrations of each additive were added to the catholyte. The voltage of the cell, the temperatures and the air flow were automatically measured during the tests. Emission samples were obtained by using isokinetic sampling in which air was pumped through gas washing bottles. The nickel emission was analyzed by ICP. The quality of the nickel cathodes was also observed.

The results of the test showed that sodium dodecyl sulfate reduced nickel emissions the most efficiently and thus, no better additive was found. In addition, sodium dodecyl sulfate had the best effect on the cathode quality and it was the most energy efficient option.

**KEYWORDS:**

nickel emission, acid mist, electrolysis, surface-active agents

# SISÄLTÖ

## KÄYTETYT TERMIT JA LYHENTEET

<b>1 JOHDANTO</b>	<b>8</b>
<b>2 PERUSTIEDOT</b>	<b>9</b>
<b>3 VALMISTUSPROSESSI</b>	<b>9</b>
<b>4 TUOTTEET</b>	<b>12</b>
<b>5 NIKKELIELEKTROLYYSI</b>	<b>13</b>
5.1 Elektrolyysin periaate	13
5.2 Faradayn laki	16
<b>6 HAPPOSUMU</b>	<b>17</b>
6.1 Happosumun syntyminen	18
6.2 Eri prosessiparametrien vaikutus happosumun määrään	21
6.2.1 Pintajännitys ja pinta-aktiiviset aineet	21
6.2.2 Anodien ikä	23
6.2.3 Lämpötila	24
6.2.4 Elektrolyysiliuoksen happamuus	25
6.2.5 Virrantiheys	26
6.2.6 Yhteenveto	26
6.3 Menetelmiä happosumun vähentämiseksi	26
6.3.1 Kelluvat muovipartikkelit	27
6.3.2 Kannet ja peitot	27
6.3.3 Harjakset	28
6.3.4 Kemialliset aineet	28
6.3.5 Ilmanvaihtojärjestelmät	30
<b>7 KOKEELLINEN OSA</b>	<b>31</b>
7.1 Yleistä	31
7.2 Koesuunnitelma	32
<b>8 KOKEET JA NIIDEN TULOKSET</b>	<b>39</b>
8.1 Nollakokeet	39

8.1.1 Emissiotulokset	40
8.1.2 Katodien laatu	40
8.1.3 Jännitteet ja katolyytin lämpötilat	42
8.2 Natriumlauryylisulfaattikokeet	43
8.2.1 Emissiotulokset	44
8.2.2 Katodien laatu	47
8.2.3 Jännitteet ja katolyyttien lämpötilat	48
8.3 Aineen A kokeet	49
8.3.1 Emissiotulokset ja katodien laatu	50
8.3.2 Jännitteet ja katolyyttien lämpötilat	52
8.4 Aineen B kokeet	54
8.4.1 Emissiotulokset	55
8.4.2 Katodien laatu	57
8.4.3 Jännitteet ja katolyyttien lämpötilat	57
8.5 Aineen C kokeet	58
8.5.1 Emissiotulokset	59
8.5.2 Katodien laatu	60
8.5.3 Jännitteet ja katolyyttien lämpötilat	61
<b>9 LOPPUPÄÄTELMÄT</b>	<b>63</b>
<b>LÄHTEET</b>	<b>65</b>

## **LIITTEET**

Liite 1. ICP-analyysit

Liite 2. Automaattiset mittaukset ajon aikana

Liite 3. Muita koetuloksia

# KUVAT

Kuva 1. Tehtaan tuotantoprosessi	10
Kuva 2. Elektrolyysikenno	14
Kuva 3. Kuparielektrolyysihalli, jonka ilmassa on selkeästi näkyvissä happosumua	17
Kuva 4. Kuva kalvopisarasta (a) ja suihkupisarasta (b)	20
Kuva 5. Tarkempi kuvaus pisaroiden synnystä	20
Kuva 6. Keskimääräinen kuplan halkaisija ( $\mu\text{m}$ ) eri prosessiparametreilla (kuparielektrolyysissä)	22
Kuva 7. Keskimääräinen happosumun määrä ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) ilmassa eri prosessiparametreilla (kuparielektrolyysissä)	23
Kuva 8. Uuden (a) ja vanhan (b) anodin pinta	24
Kuva 9. Lämpötilan ja FC-1100:n korrelaatio happosumun määrään	25
Kuva 10. Kuoppia (a) ja dendriittejä (b) nikkelikatodien pinnalla. Vertailuna hyvälaatuinen katodi (c)	29
Kuva 11. NNH:n tutkimustuloksia apuaineiden vaikutuksesta nikkeliemissioon (2002)	31
Kuva 12. Natriumlauryylisulfaatin rakennekaava	32
Kuva 13. Kaaviokuva laitteistosta	33
Kuva 14. Elektrolyysiallas käytännössä	36
Kuva 15. Elektrolyysiallas käytännössä (toimintavalmiina)	37
Kuva 16. Koko koelaitteisto käytännössä	38
Kuva 17. Nollakokeiden nikkeliemissiot	40
Kuva 18. Nollakokeiden katodit	41
Kuva 19. Kennojännitteet ajan funktiona	42
Kuva 20. Katolyytin lämpötilat ajan funktiona	43
Kuva 21. Natriumlauryylisulfaattikokeiden emissiot pitoisuuden funktiona	44
Kuva 22. NaLa 1 ppm:n allas ajon jälkeen	45
Kuva 23. NaLa 5 ppm:n allas ajon jälkeen	45
Kuva 24. NaLa 10 ppm:n vaahtokerros ajon jälkeen	46
Kuva 25. NaLa-kokeiden katodit	47
Kuva 26. NaLa-kokeiden kennojännitteet ajan funktiona	48
Kuva 27. NaLa-kokeiden katolyyttien lämpötilat ajan funktiona	49
Kuva 28. Aineen A kokeiden nikkeliemissiot pitoisuuden funktiona	50
Kuva 29. Aineen A kokeiden katodit.	51
Kuva 30. Aineen A kokeiden kennojännite ajan funktiona	52

Kuva 31. Aineen A 10 ppm –kokeen diafragmaussi, jossa on alhaalla pussikasvua (tummat läikät)	53
Kuva 32. Aineen A kokeiden katolyyttien lämpötila ajan funktiona	54
Kuva 33. Aineen B kokeiden nikkeliemissiot pitoisuuden funktiona	55
Kuva 34. Aineen B kokeiden katodit	56
Kuva 35. Aineen B kokeiden kennojännitteet ajan funktiona	57
Kuva 36. Aineen B kokeiden katolyyttien lämpötila ajan funktiona	58
Kuva 37. Aineen C kokeiden nikkeliemissiot pitoisuuden funktiona	59
Kuva 38. Aineen C kokeiden katodit	60
Kuva 39. Aineen C kokeiden kennojännitteet ajan funktiona	61
Kuva 40. Aineen C kokeiden katolyyttien lämpötilat ajan funktiona	62
Kuva 41. Kokeiden keskiarvoiset nikkeliemissiot	63
Kuva 42. Sähköntarve kilogrammaa nikkeliä kohden	64

## KAAVAT

Kaavat 1 ja 2. Faradayn laki	16
Kaava 3. Kuplan kriittinen kasvusäde	18
Kaava 4. Imunopeus pumpusta	33

## TAULUKOT

Taulukko I NNH:n tuotteet	12
Taulukko II Eräiden metallien standardipelkistyspotentiaaleja 25 °C lämpötilassa	13
Taulukko III Tutkittavien aineiden pitoisuudet	35

## KÄYTETYT TERMIT JA LYHENTEET

anolyytti	katolyytti, josta on pelkistynyt nikkeliä katodille
elektrolyysi	sähkövirran avulla aikaan saatu aineiden kemiallinen hajoaminen
FC-1100	pinta-aktiivinen aine, joka vähentää happosumua
happosumu	elektrolyysialtaasta nousevaa rikkihappo- ja nikkelpäästöä
katolyytti	elektrolyysialtaaseen syötettävä nikkelisulfaattiliuos
NaLa	natriumlauryylisulfaatti



# 1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tarkoituksena oli kokeilla neljän eri apuaineen vaikutusta nikkeliemissioihin talteenottoelektrolyysissä Norilsk Nickel Harjavalta Oy:lle (NNH).

NNH:n elektrolyysiosastolta pääsee liikaa nikkelpäästöjä ilmaan ja nikkelpitoisuus elektrolyysihallissa ylittää haitalliseksi tunnetun pitoisuuden. Tällä on vaikutuksensa sekä ympäristölle, että elektrolyysihallissa työskenteleville ihmisille, joiden on pidettävä suojaamia hallissa työskennellessään. Ilman suojainten käyttöä he voivat altistua nikkelille, jolla on monia haitallisia terveysvaikutuksia.

Työssä selvitettiin nikkeliemissioiden syntyperä, eri parametrien vaikutus emission määrään sekä menetelmiä päästöjen minimoimiseksi. Selvityksen perusteella eniten päästöjä vähentää tietynlaisten pinta-aktiivisten aineiden käyttö elektrolyysiliuoksen seassa. Kokeisiin valittiin tällä hetkellä käytössä olevan natriumlauryylisulfaatin lisäksi kolme potentiaalista päästöjä vähentävää ainetta.

Kokeellinen osa tehtiin NNH:n tutkimuslaboratoriossa Harjavallassa. Koetta varten oli tehty elektrolyysikennon pienoismalli, jota pidettiin vetokaapissa. Jokaista apuainetta lisättiin kolme eri pitoisuutta elektrolyysiliuoksen (katolyytin) joukkoon ja tehtiin elektrolyysi. Ajon aikana mitattiin jatkuvatoimisesti kennon jännite, lämpötilat sekä poistoputken ilmavirtaus. Nikkeliemissiot selvitettiin isokineettisellä näytteenotolla, jossa altaasta nousevaa ilmaa imettiin kaasunpesupullojen läpi ja analysoitiin ICP-OES – tekniikalla. Kokeiden jälkeen havainnoitiin myös syntyneiden katodilevyjen laatu.

Kokeelliseen osaan kuului myös laitteiston käyttöönotto; kyseistä laitteistoa ja menetelmää ei ollut ennen käytetty vastaaviin kokeisiin NNH:lla. Laitteisto osoittautui kokeen aikana hyväksi ja menetelmä toistettavaksi, joten sillä voi tulevaisuudessa tehdä vastaavia apuainekokeita.

## 2 PERUSTIEDOT

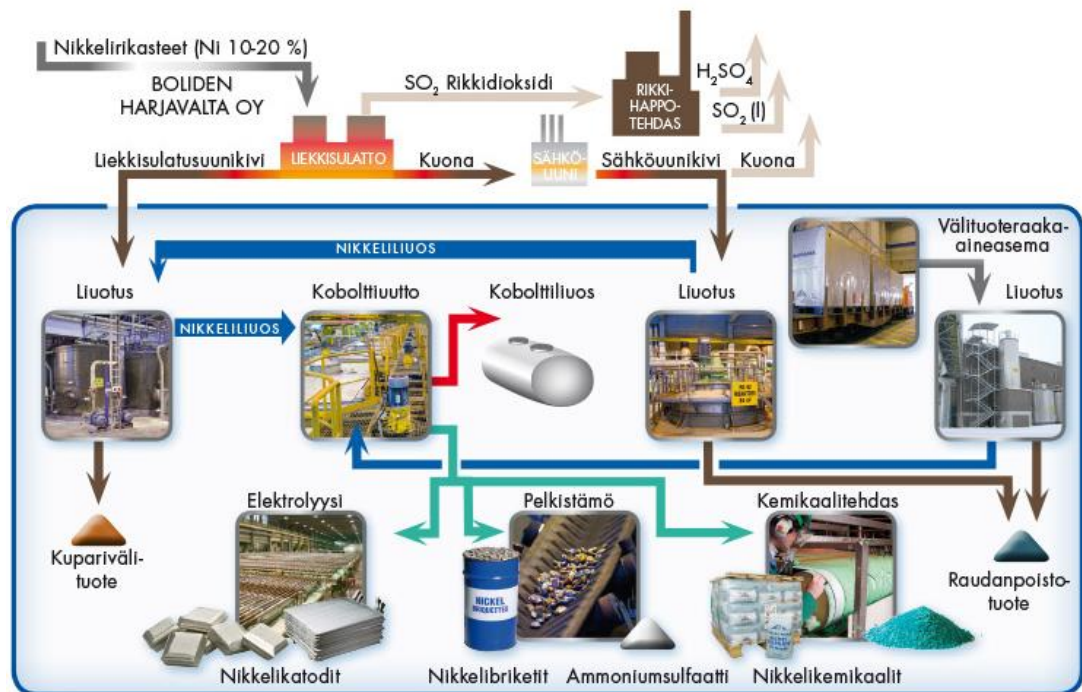
Norilsk Nickel Harjavalta Oy on osa venäläistä kaivos- ja metalliyhtiötä MMC Norilsk Nickel. Yhtiö on maailman suurin yksittäinen nikkelin tuottaja yli 20 prosentin osuudellaan. Nikkelin lisäksi yhtiö tuottaa noin puolet koko maailman palladiumista. Muita merkittäviä tuotteita ovat kupari ja platina ja sivutuotteina syntyy muun muassa kobolttia, rhodiumia, hopeaa ja kultaa.

Yhtiöllä on nykyään toimipisteitä ympäri maailmaa: Venäjällä, Australiassa, Botswanassa, Etelä-Afrikassa sekä Suomen Harjavallassa. Harjavalta on ollut osa konsernia vuodesta 2007 lähtien, jolloin Norilsk Nickel osti Harjavallan tehtaat silloiselta omistajalta, yhdysvaltalaiselta OM Groupilta. Vuonna 2014 koko konsernin liikevaihto ylsi lähes 12 miljardiin dollariin.

Yhtiöllä oli vuonna 2014 yhteensä noin 96000 työntekijää, joista 270 Harjavallassa. Harjavallassa tuotetaan vuosittain noin 50000 tonnia nikkeliä. (1)

## 3 NIKKELIN VALMISTUSPROSESSI

Harjavallan nikkelitehdas koostuu neljästä eri osastosta: liuottamosta, pelkistämöstä, elektrolyysistä ja kemikaalitehtaasta. Pääraaka-aineena käytetty nikkelikaste tulee Harjavaltaan ympäri maailmaa. Vuoden 2013 tilaston mukaan 30 % raaka-aineesta tuli Etelä-Afrikasta, 29 % Brasiliasta ja Suomesta, 10 % Australiasta sekä 2 % muualta. Tehtaan tuotantoprosessi näkyy kuvassa 1. (2,3)



Kuva 1. Tehtaan tuotantoprosessi. (2)

Liuottamo on NNH:n tuotantoketjussa ensimmäisenä. Liuottamon tehtävänä on valmistaa nikkeliraakaliuosta käytettäväksi eteenpäin prosessissa. Raaka-aineena käytettävä nikkelikivi jauhetaan kuulamylyissä veden seassa. Tämän jälkeen jauhettu kivi liuotetaan rikkihapon ja hapen avulla monivaiheisessa liuotusprosessissa, jolla saadaan erotettua epäpuhtauksina mm. rauta ja kupari.

Liuotuksen jälkeen nikkeliraakaliuos jatkaa matkaansa uuttoprosessiin, joka on osa pelkistämöä. Uuton tarkoituksena on jatkopuhdistaa raakaliuosta. Aluksi raakaliuos jäädytetään ja pestään kerosenilla, millä ehkäistään vieraiden orgaanisten aineiden pääsy uuttoprosessiin. Kobolttiutto suoritetaan peräkkäisissä uuttokennoissa, joissa nikkeliraakaliuos kulkee vastavirtaan uuttoliuokseen nähden. Tällöin nikkeliliuoksesta siirtyy orgaaniseen uuttoliuokseen koboltin lisäksi myös kuparia, lyijyä, sinkkiä ja rautaa. Nikkeli-sulfaattiliuos puhdistetaan kalsiumuutossa, jolla erotetaan kalsium, rauta, sinkki, kupari ja mangaani. Liuospuhdistuksen jälkeen nikkeliliuos johdetaan elektrolyysiin ja pelkistämöön jatkokäsiteltäviksi.

Pelkistämöllä valmistetaan päätuotteena nikkelibrikettejä. Puhdistetulle nikkeliuokselle suoritetaan vetypelkistys panoksittain autoklaaveissa. Pelkistyksessä syntynyt nikkelijauhe erotetaan liuksesta laskeuttamalla ja suodattamalla. Pulveri joko pakataan asiakkaille tai siitä valmistetaan brikettejä typpisitraamalla. Nikkelipelkistyksen loppuliuksena syntynyt raaka ammoniumsulfaattiliuos saostetaan ja kuivataan sivutuotteeksi, ammoniumsulfaatiksi.

Elektrolyysiosastolla valmistetaan nikkelikatodeja elektrolyttisesti. Valmistus tapahtuu electrowinning-menetelmällä, jossa tasavirtaa johdetaan liukenemattomien lyijyanodien kautta elektrolyttiin ja nikkelikatodille. Katodit ovat diafragmausseissa, joihin liuottamalla ja uutossa valmistettu nikkeli- eli katolyyttiliuos syötetään. Nikkeli-ionit pelkistyvät edellä mainitusta katolyttistä katodin pinnalle sähkövirran avulla. Pelkistyksen jälkeen nikkeli-pitoisuudeltaan pienempää liuosta kutsutaan anolyttiksi, joka poistuu altaasta. Katodit kasvavat elektrolyysialtaissa noin 7 vuorokautta. Kasvu-aika riippuu sähkövirrasta, virtahyötysuhteesta sekä virtapiirissä olevien altaiden lukumäärästä. Leikkaamalla katodit leikataan tilaajan toivomusten mukaisesti. Leikkaamalla tuote myös pakataan ja lastataan.

Kemikaalitehtaalla valmistetaan nikkeliuoksesta epäorgaanisia suoloja. Osastolla on useita tuotantolinjoja: sulfaatti-, hydroksikarbonaatti- ja hydroksilinjat. Sulfaattilinjoilla valmistetaan STD (standardi)- ja EN (electroless nickel)-laatuisia nikkelisulfaattikiteitä. Kiteytys toteutetaan haihduttamalla jatkuvatoimisessa prosessissa. Hydroksikarbonaattilinjoilla tuotetaan ns. kuiva-, pasta- ja granulituotteet. Tällä linjalla nikkeli saostetaan liuksesta soodalla. Hydroksilinjoilta valmistuu STD- ja HD-laatuista hydroksidia. Hydroksidit saostetaan lipeällä. (2)

## 4 TUOTTEET

NNH:n tuotteet voi jakaa kahteen ryhmään: metalliseen nikkeliin ja nikkelseoksiin. Tuotteet on kuvattu taulukossa 1.

Taulukko I NNH:n tuotteet. (4)

Tuote	Osasto	Osuus kokonaistuotannosta	Nikkeli-%	Käyttökohteet	Kuva
Nikkelikatodit	Elektrolyysi	29 %	99,9	Pinnoitteet, metalliseokset	
Nikkelibriketit	Pelkistämö	58 %	99,8	Ruostumaton teräs	
Nikkelsulfaatti	Kemikaalitehdas	Kemikaalitehtaan tuotteet yhteensä 13 %	22	Sähköpinnoitus, Eloksoidun alumiinin värjäys	
Nikkelihydroksidi	Kemikaalitehdas		62	Akkuteollisuus	
Nikkelihydroksikarbonaatti	Kemikaalitehdas		40-50	Ruostesuojaus, elektroniikka- ja kemianteollisuus	

## 5 NIKKELIELEKTROLYYSI

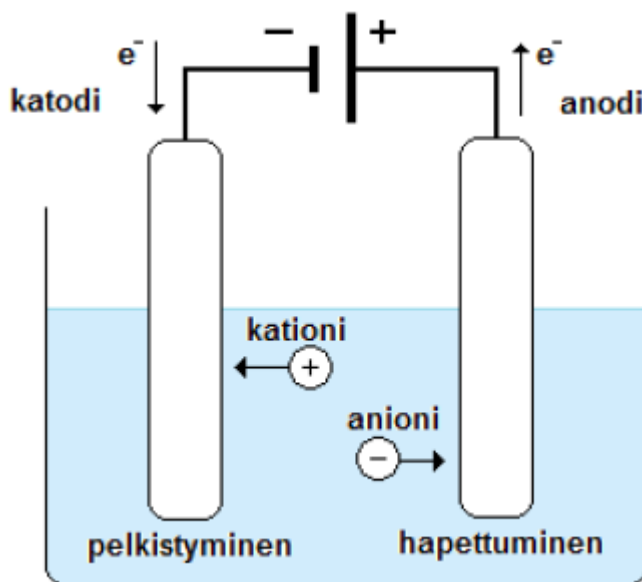
### 5.1 Elektrolyysin periaate

Elektrolyysi on sähkövirran avulla aikaan saatu pakotettu hapetus-pelkistysreaktio. Jokaisella metallilla on sille ominainen taipumus hapettua. Jalot metallit hapettuvat huonosti, mutta pelkistyvät helposti. Metallien taipumusta pelkistyä eli pelkistyspotentiaalia kutsutaan standardipotentiaaliksi. Mitä positiivisempi metallin standardipotentiaali on, sitä jalompi se on. Spontaanissa reaktiossa jalomman metallin kationi muuttuu alkuainemuotoon ja epäjalompi metalli liukenee liuokseen ioneina. Jos esimerkiksi tarkastelee kuparin ja sinkin standardipotentiaaliarvoja (taulukko 2), niin huomaa kuparilla olevan positiivisempi standardipotentiaali kuin sinkillä. Kun kiinteä kuparielektrodi laitetaan kupari-ioneja sisältävään liuokseen ja kiinteä sinkkielektrodi vastaavasti sinkki-ioneja sisältävään liuokseen ja yhdistetään nämä suolasillalla, tapahtuu kupari-ionien pelkistyminen kuparielektrodille. Tällaista spontaania systeemiä kutsutaan galvaaniseksi kennoksi. (5)

Taulukko II Eräiden metallien standardipelkistyspotentiaaleja 25 °C lämpötilassa. (6)

Reaktio	Standardipotentiaali $E^\ominus/V$
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,38
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,41
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,23
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0,34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0,80
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,23
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	1,82
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	2,87

NNH:lla nikkeliä valmistetaan electrowinning- eli talteenottomenetelmällä. Liukenemattomalla lyijyanodilla vesi hapettuu vetyioniksi ja hapeksi. Katodille pelkistyy metallista nikkeliä. Kuitenkin pelkistyspotentiaalien mukaan veden pitäisi pelkistyä, ja nikkelin hapettua. Kyseessä ei siis olekaan spontaani reaktio, vaan reaktio täytyy pakottaa sähkövirran avulla elektrolyysikennossa. Kenno koostuu kahdesta elektrodista (kuva 2). Hapettavaa elektrodia kutsutaan anodiksi ja pelkistyvää katodiksi. Kun kenno kytketään sähköiseen tasavirtaan, positiivisesti varautuneet ionit eli kationit kulkeutuvat katodille ja vastaanottavat elektroneja eli pelkistyvät. Negatiivisesti varautuneet ionit eli anionit kulkeutuvat taas anodille, jossa ne luovuttavat elektroneja eli hapettuvat. (5)



Kuva 2. Elektrolyysikkenno. (7)

NNH:n elektrolyysissä tapahtuvat hapetus-pelkistysreaktiot ovat seuraavanlaiset:

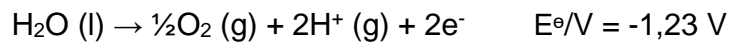
Katodilla tapahtuu nikkelin pelkistyminen:



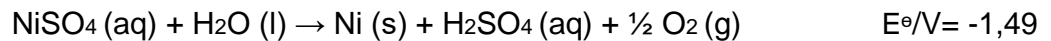
Lisäksi katodilla voi pelkistyä vetyä:



Anodilla tapahtuu veden hapettuminen:



Kokonaisreaktio:



Pelkistyspotentiaalien mukaisesti katodilla pitäisi pelkistyä vain vetyä, sillä se on jalompi kuin nikkeli. Reaktion olosuhteita muuttamalla saadaan kuitenkin nikkeli pelkistymään vedyn sijasta. Tämä vaatii hyvää virtahyötysuhdetta sekä katolyytin pH-arvon muuttamista lievästi happamaksi. (5)



## 5.2 Faradayn laki

Michael Faraday (1791-1867) oli englantilainen tiedemies, joka tutki sähkömagnetismia ja sähkökemian. Hän keksi lait sähkömagneettiselle induktiolle ja elektrolyysille. Elektrolyysilakien mukaan reagoineiden ainemäärien ja käytetyn sähkömäärän välillä vallitsee kvantitatiivinen riippuvuussuhde.

Faradayn I laki: Elektrodireaktioissa kennon läpi kulkenut sähkömäärä on suoraan verrannollinen muodostuneen aineen määrään. Sähkömäärä  $Q$  voidaan laskea kaavalla 1:

$$Q = I \times t = Z \times n \times f, \quad (1)$$

joka voidaan esittää myös muodossa

$$m = \frac{I \times t \times M}{96500 \times z}, \quad (2)$$

jossa	I	sähkövirta [A]
	t	aika [s]
	z	siirtyvien elektronien määrä
	n	reagoivan aineen ainemäärä [mol]
	F	Faradayn vakio ( $96500 \frac{A \times s}{mol}$ )
	m	pelkistetyn aineen massa [g]
	M	pelkistetyn aineen moolimassa [ $\frac{g}{mol}$ ]

Faradayn II laki: Jos sama sähkömäärä kulkeutuu elektrolyyttien välillä, niin vapautuneiden aineiden määrä elektrodeilla on suoraan verrannollinen niiden ekvivalenttipainoon. (5,8)

## 6 HAPPOSUMU

Happosumua (kuva 3) syntyy metallien, kuten nikkelin, kuparin ja sinkin, talteenottoelektrolyysissä. Sumua muodostuu anodilta nousevien kaasukuplien mukana, kun ne päätyvät lopulta pinnalle ja hajoavat. Hajotessaan kuplat nostavat ilmaan elektrolyysialtaassa olevia yhdisteitä, enimmäkseen rikkihappoa ja nikkeliä (metalleja). Kevyinä pisaroina ne leviävät ympäristöön ja aiheuttavat vakavan terveysuhan työntekijöille sekä aiheuttavat työvälineiden sekä rakenteiden korroosiota. (9 s.36)



Kuva 3. Kuparielektrolyysihalli, jonka ilmassa on selkeästi näkyvissä happosumua. (9 s. 1)

## 6.1 Happosumun syntyminen

Happosumua aiheuttavia kaasukuplia syntyy, kun neste on ylikyllästynyt liuenneella kaasulla. Elektrolyysin tapauksessa liennut kaasu on anodilla muodostunutta happea. Happea on ylikyllästyneenä enemmän anodin pinnalla kuin muualla altaassa. Täten kuplat muodostuvat aina anodin pinnalla.

Kuplat tarvitsevat alkulähteen, johon ne voivat lähteä syntymään. Tällaisia alkulähteitä ovat esimerkiksi pinnan epätasaisuudet, joihin syntyy pieniä ilmakehkiä. Kyseisiä ilmakehkiä löytyy myös elektrolyysissä käytettävistä (lyijy)anodeista.

Kupla alkaa kasvaa, jos sen säde on suurempi kuin kriittinen kasvusäde (critical nucleation radius)  $R_c$ .  $R_c$  on suoraan verrannollinen Sherwoodin lukuun (Sh) sekä käänteisesti verrannollinen Reynoldsin lukuun (Re) kaavan 3 mukaisesti:

$$R_c = \frac{2\gamma}{H} \frac{\rho_L RT}{\rho_G M_L} \frac{Sh}{Re Sc} \quad (3)$$

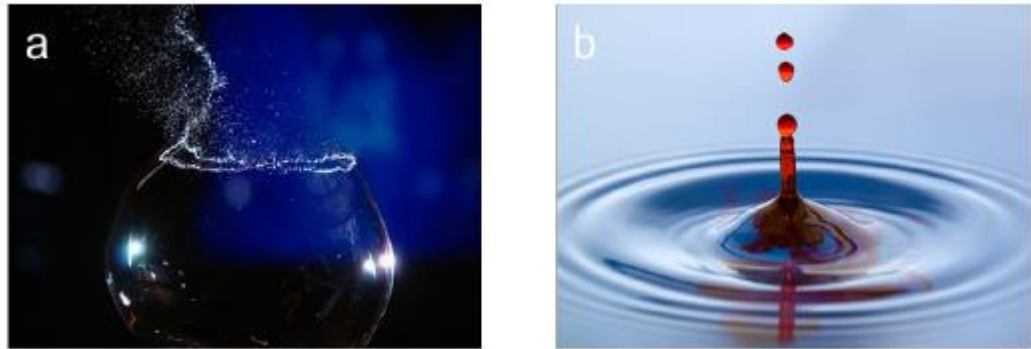
Jossa:

$\gamma$	pintojen välinen jännitys ( $\frac{N}{m}$ )
H	Henryn vakio (aineelle ominainen)
$\rho_L$	nesteen tiheys ( $\frac{kg}{m^3}$ )
$\rho_G$	kaasun tiheys ( $\frac{kg}{m^3}$ )
R	yleinen kaasuvakio ( $8,314 \frac{J}{K \times mol}$ )
T	lämpötila (K)
$M_L$	nesteen moolimassa ( $\frac{g}{mol}$ )
Sh	Sherwoodin luku = $\frac{K \times L}{D}$ ,
jossa	K konvektiivinen aineensiirtokerroin ( $\frac{m}{s}$ )
	D diffuusiokerroin ( $\frac{m^2}{s}$ )
	L karakteristinen pituus
Re	Reynoldsin luku = $\frac{v \times L}{\nu}$ ,

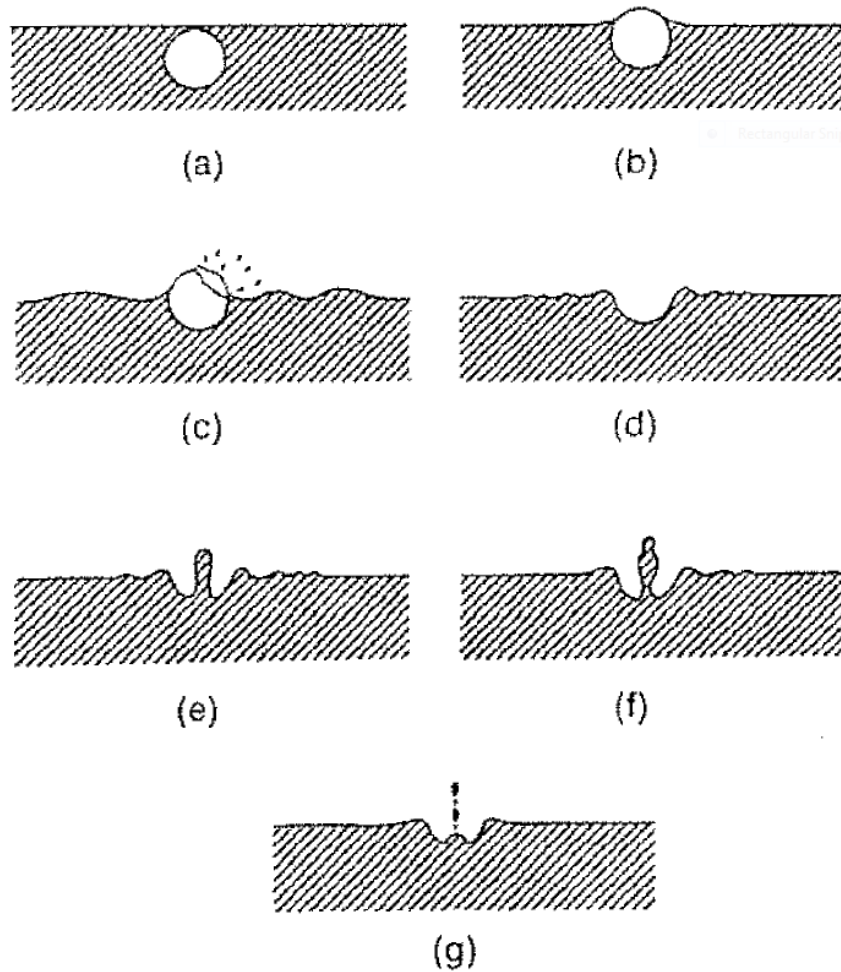
jossa	$v$	nesteen virtausnopeus ( $\frac{m}{s}$ )
	$L$	karakteristinen pituus
	$\nu$	kinemaattinen viskositeetti ( $\frac{m^2}{s}$ )
$Sc$	Schmidtin luku = $\frac{\nu}{D}$ ,	
jossa	$\nu$	kinemaattinen viskositeetti ( $\frac{m^2}{s}$ )
	$D$	diffuusiokerroin ( $\frac{m^2}{s}$ )

Kaavan perusteella voidaan tehdä johtopäätöksenä se, että virrantiheyden kasvaessa kuplia syntyy enemmän. (9 s. 17-18)

Kun kaasukupla nousee pinnalle ja hajoaa, se voi lähettää kahdenlaisia pisaroita ympäristöön. Kalvopisarot (film drops) syntyvät, kun kuplan kalvo hajoaa (kuva 4a, 5c). Kalvon hajoamisen jälkeen kuplaontelo painuu kasaan ja saa aikaan nesteen virtaamisen keskiosaan. Virtaus nousee voimalla ylöspäin ja purkautuu pinnalla suihkupisaroiksi (jet drops) (kuva 4b, 5g). (9 s.14)



Kuva 4. Kuva kalvopisarasta (a) ja suihkupisarasta (b). (9 s.14)



Kuva 5. Tarkempi kuvaus pisaroiden synnystä. (10)

Nykyisen käsityksen mukaan happosumu syntyy lähes kokonaan suihkupisaroista. Tutkimusten mukaan kuplakoon ja pisaratyyppin välillä on selvä yhteys: isot kuplat synnyttävät kalvopisaroita ja pienet kuplat suihkupisaroita (9 s.111). Syyksi arvioidaan sitä, että pieni kupla nousee pintaan hitaammin ja hajotessaan vapauttaa vähemmän energiaa. Maltillisemmän hajoamisen seurauksena pienempi osa kuplan yläosasta hajoaa ja täten kalvopisaroita ei synny niin paljon pienistä kuplista. Toisaalta pienet kuplat hajotessaan muodostavat pienemmän ja ohuemman nestesuihkun, joka leviää helpommin keveytensä ansiosta ilmaan (9 s.15). Suihkupisaroiden halkaisijat ovat kokoluokkaa  $0,1 \mu\text{m} - 54 \mu\text{m}$ . (9 s. 111)

## 6.2 Eri prosessiparametrien vaikutus happosumun määrään

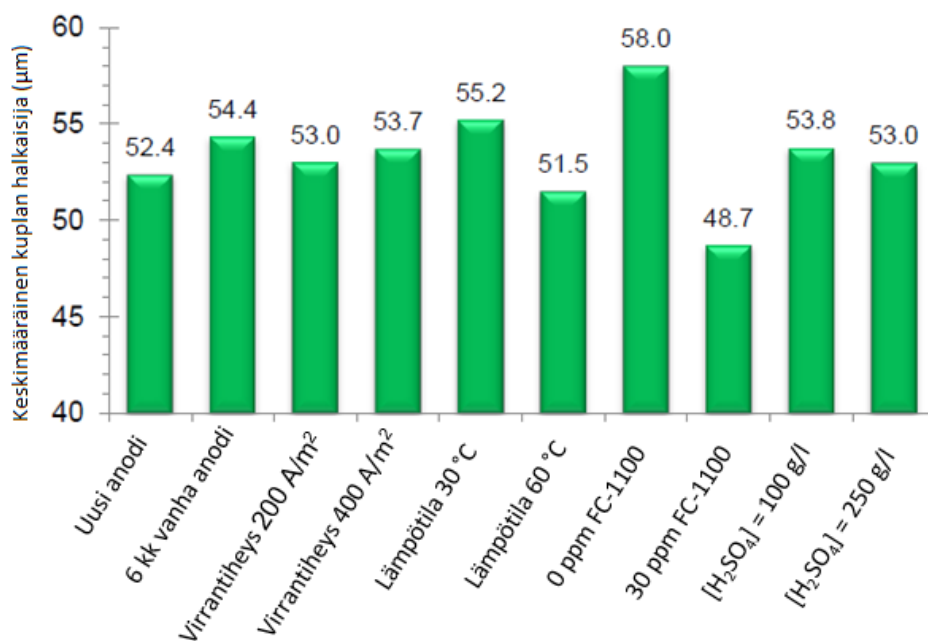
### 6.2.1 Pintajännitys ja pinta-aktiiviset aineet

Pintajännityksellä tarkoitetaan nesteen pinnan kykyä vastustaa sen pinta-alan muutosta. Pintajännitys johtuu nesteen molekyylien välisistä vetovoimista (koheesiosta). Nesteen sisällä olevat molekyylit vaikuttavat ympäröiviin molekyyliin joka suunnasta samalla voimalla. Tällöin voimien summa on nolla. Pinnalla oleviin molekyyliin vaikuttaa alapuolella olevat molekyylit, mutta pinnan ulkopuolella ei ole molekyyliä kumoamassa näitä voimia. Nesteen pinnassa on ikään kuin toisiinsa tiukasti sitoutuneiden nestemolekyylien kerros, jonka tiheys on suurempi kuin nesteen tiheys pinnan alapuolella. Tämän takia nesteiden pinnat ovat kalvomaisia. (12)

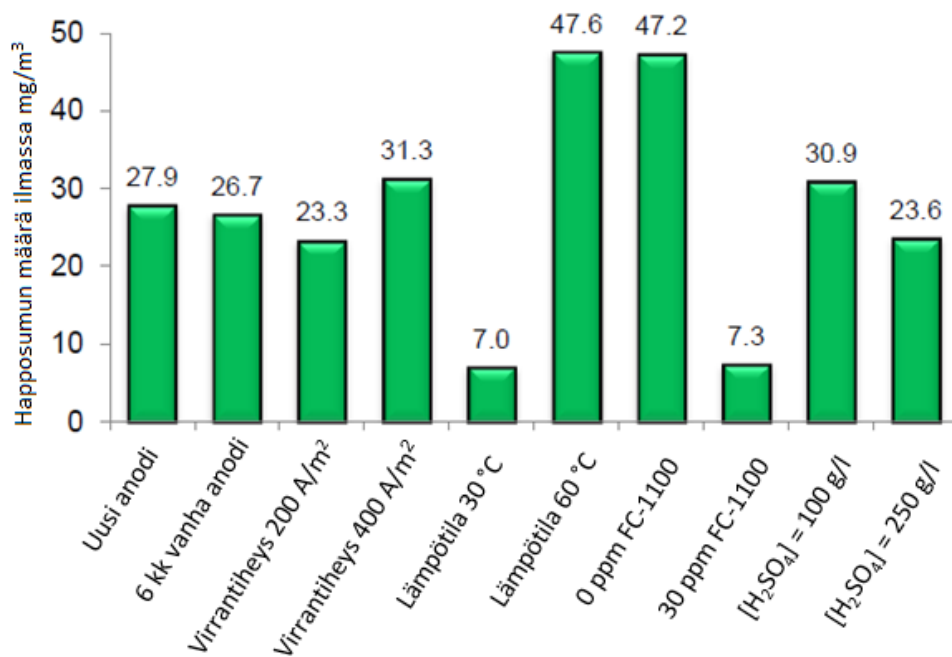
Pintajännitykseen voidaan vaikuttaa tietyillä kemikaaleilla. Esimerkiksi veden pintajännitys nousee, kun siihen lisätään suolaa, kuten natriumkloridia. Toisaalta pinta-aktiiviset aineet (tensidit, surfaktantit), kuten saippua, vähentävät pintajännitystä.

Pintajännitys on nostevoimalle vastakkainen voima, joka auttaa kuplaa pysymään kiinni alkupisteessään ja näin kasvamaan isommaksi. Jos pintajännitystä pienennetään, niin kuplien koko pienenee (kuva 6 0 ppm FC-1100/ 30 ppm FC-1100). Pienemmät kuplat taas aiheuttavat enemmän happosumua, kuten kappaleessa 5.1 kerrottiin. (9 s.27)

Asia ei ole kuitenkaan näin yksiselitteinen, kuten kuvasta 7 nähdään. Ilman surfaktanttia FC-1100 happosumua on  $47,2 \text{ mg/m}^3$  ja sen kanssa (30 ppm) vain  $7,3 \text{ mg/m}^3$ . Vaikka pinta-aktiiviset aineet pienentävät pintajännitystä, niin ne kuitenkin pienentävät emissiota. Syy tähän on se, että FC-1100 (ja vastaavat aineet) nostavat pinnan elastisuutta ja viskositeettia. Kun kupla nousee pinnalle, sen ja ympäröivän ilman välinen nestekalvo ohenee ja saa aikaan surfaktantin pitoisuusgradientin. Gradientin vastustamiseksi surfaktanttimolekyylejä kulkeutuu ohenevalle kalvolle, ja ne vastustavat kalvon ohenemista. Samalla viskositeetti ja elastisuus kasvavat kalvon tuntumassa. Suuri osa kuplan liike-energiasta kuluu viskositeetin ja elastisuuden voittamiseksi. Kun kupla lopulta hajoaa, syntyneillä pisaroilla on vähemmän energiaa nousta korkealle ilmaan ja aiheuttaa happosumua. (9 s. 83-84)



Kuva 6. Keskimääräinen kuplan halkaisija (µm) eri prosessiparametreilla (kuparielektrolyysissä). (9 s.71)

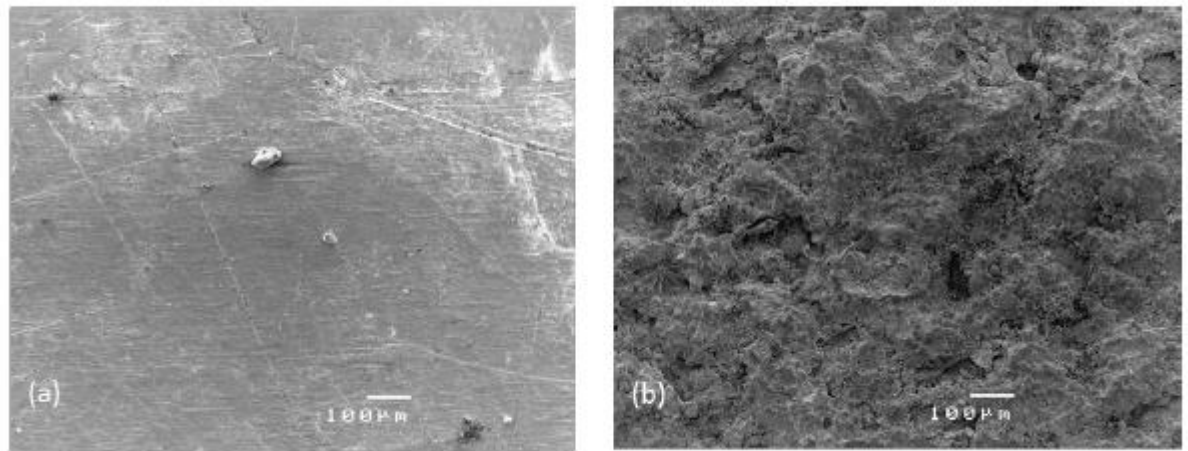


Kuva 7. Keskimääräinen happosumun määrä (mg/m<sup>3</sup>) ilmassa eri prosessiparametreilla (kuparielektrolyysissä). (9 s.40)

### 6.2.2 Anodien ikä

Tutkimuksen (kuva 6 ja 7) mukaan anodien käyttöiällä on pientä vaikutusta happosumun määrään. Kuusi kuukautta käytössä olleet anodit kasvattivat kuplakokoa noin 2 µm ja emissio väheni noin 1 mg/m<sup>3</sup>. Väittämän mukaan anodin iällä on vaikutusta kuplan kiinnittymispinta-alaan: mitä vanhempi anodi, sitä suurempi on pinnan ja kuplan välinen kontaktikulma, joka vaikuttaa kuplaan kohdistuviin voimiin. Kuvan 8 mukaisesti anodin pinta kuluu käytön myötä. Pienet kuopat ja halkeamat anodin pinnalla tarjoavat paljon syntymispisteitä kuplille. Suuri kuplamäärä pienellä pinta-alalla saa aikaan kuplien yhdistymistä ja täten suurempia kuplia, jotka aiheuttavat vähemmän päästöjä. (9 s.74)



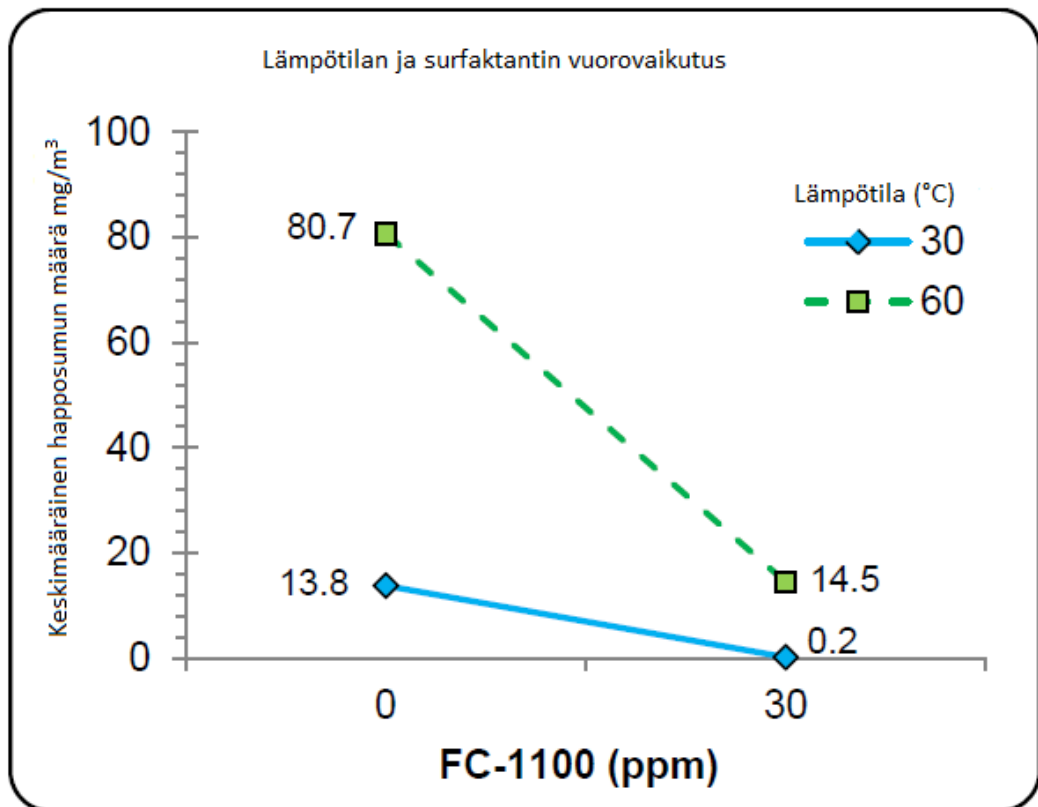


Kuva 8. Uuden (a) ja vanhan (b) anodin pinta. (9 s.74)

### 6.2.3 Lämpötila

Kuvan 7 mukaan elektrolyysiliuoksen lämpötilan nosto 30 °C:sta 60 °C:een aiheutti eniten happosumua (40,6 mg/m<sup>3</sup>). Lämpötilan nosto pienentää liuoksen pintajännitystä, joka taas lisää happosumun määrää luomalla enemmän pieniä kuplia, kuten kuvasta 6 nähdään.

Lämpötila ja pinta-aktiivisen aineen käyttö ovat vahvasti kytköksissä toisiinsa. Pinta-aktiivisen aineen käyttö vähentää tutkimuksen (kuva 9) mukaan lämpötilan nousun aiheuttamia päästöjä. Päästöt laskivat yli viisinkertaisesti arvosta 80,7 mg/m<sup>3</sup> arvoon 14,5 mg/m<sup>3</sup>. Tämä on erittäin hyvä tulos elektrolyysiprosessin kannalta, sillä elektrolyysiliuoksen lämpötilaa ei käytännössä voi laskea. Lämpötilan lasku johtaisi jännitteen kasvuun ja virtahyötysuhteen heikkenemiseen.



Kuva 9. Lämpötilan ja FC-1100:n korrelaatio happosumun määrään. (9 s.43)

#### 6.2.4 Elektrolyysiliuoksen happamuus

Kuvan 7 mukaan happosumun määrä hieman yllättäen pienenee, kun liuoksen rikkihappokonsentraatio kasvaa arvosta 100 g/l arvoon 250 g/l. Happosumun väheneminen johtuu siitä, että happamampi liuos nostaa elektrolyysiliuoksen viskositeettiä. Ilmiö on vastaava kuin FC-1100:n aikaansaama kuplien maltillisempi hajoaminen (kappale 6.2.1). (9 s.45)

### 6.2.5 Virrantiheys

Kuvan 7 mukaan virrantiheyden kaksinkertaistuminen arvosta  $200 \text{ A/m}^2$  arvoon  $400 \text{ A/m}^2$  nostaa emissiota noin  $8 \text{ mg/m}^3$ . Positiivisena asiana voidaan pitää sitä, että virrantiheyden kaksinkertaistuessa emissio nousi kuitenkin vain 34 %. Kuvan 6 mukaan virrantiheydellä ei ole liiemmästi vaikutusta kuplakokoon. Virrantiheyden kasvaessa kaasukuplia vain syntyy samassa suhteessa enemmän, mutta kuplien suuren määrän takia niitä hajoaa pinnalla useita samanaikaisesti. ”Yhdistynyt hajoaminen” tuottaa vähemmän happosumua kuin kahden yksittäisen kuplan hajoaminen. (9 s.44)

### 6.2.6 Yhteenveto

Kuparielektrolyysissä suoritetun tutkimuksen mukaan ylivoimaisesti tärkeimmät prosessiparametrit happosumun määrään olivat pinta-aktiivinen aine FC-1100 ja lämpötila. Yli 90 % happosumun määrästä voidaan laittaa näiden kahden parametrin vastuuseen. Vähemmässä määrin vaikuttivat anodin ikä, virrantiheys sekä elektrolyysiliuoksen happamuus. Yleisesti lämpötilan ja virtatiheyden nostaminen lisäsivät happosumun määrää ja FC-1100:n lisääminen vähensi sitä. (9 s.50)

## 6.3 Menetelmiä happosumun vähentämiseksi

Happosumua tulisi saada vähennettyä NNH:lla, koska elektrolyysin halli-ilmassa on liikaa nikkeliä. Vuonna 2014 voimaan tulleet HTP-raja-arvot (haitalliseksi tunnettu pitoisuus) nikkelille ja nikkelyhdisteille ovat:

- hengitettävä jae  $\text{HTP}_{8h} 0,05 \text{ mg/m}^3$
- alveolijae  $\text{HTP}_{8h} 0,01 \text{ mg/m}^3$  (13)

Liiallisen nikkelpitoisuuden takia hallissa täytyy käyttää suojaimia, tehdä säännöllisiä hengitysilman nikkelpitoisuuden seurantamittauksia sekä järjestää työntekijöille biologisia monitorointimittauksia.

Happosumua on yritetty poistaa tai vähentää monin eri keinoin talteenottoelektrolyysissä. Tällä hetkellä NNH:n elektrolyysin katolyytin sekaan lisätään pieni määrä natriumlauryylisulfaattia (NaLa). NaLa luo altaan päälle vahtokerroksen, joka estää happosumun nousemista halli-ilmaan. Seuraavassa on esitetty muita käytössä olevia keinoja happosumun vähentämiseksi. Yleensä käytössä oleva happosumun ehkäisysysteemi on jonkinlainen näiden menetelmien yhdistelmä.

### 6.3.1 Kelluvat muovipartikkelit

Elektrolyysialtaan päällä kelluvia muovisia partikkeleja käytetään laajalti talteenottoelektrolyysissä happosumun vähentämiseksi. Yleisimmin käytössä ovat pallon ja pisaran muotoiset HD-polyetyleenistä (HDPE) tai polypropyleenistä (PP) valmistetut muovipalat, jotka ovat halkaisijaltaan noin 2-20 mm. Niiden toiminta perustuu siihen, että ylöspäin nousevat kaasukuplat yhdistyvät niiden rajapinnalla eivätkä hajoa niin voimakkaasti. Tämä taas vähentää ilmaan nousevaa happosumua.

Muovipartikkelien etuna ovat niiden helppo saatavuus sekä niiden edullisuus. Toisaalta ne vähentävät happosumua vain paksuna kerroksena. Tämä voi johtaa katodin yläosan huonompaan saantoon. Hankaluuksia tuottaa myös se, että suuri määrä pieniä muovipartikkeleja voi aiheuttaa sotkua ympäristöön sekä niitä voi juuttua putkiin ja pumppuihin. (9 s.33,11)

### 6.3.2 Kannot ja peitot

Suoraan elektrolyysialtaan päälle asennettavia kansia tai huppuja ja peittoja käytetään joissain elektrolyysihalleissa vähentämään happosumua. Altaan päällä oleva huppu kerää altaasta nousevat päästöt, eikä päästä niitä leviämään työympäristöön. Suoraan anodien ja katodien päälle asetettavia peittoja käytetään samaan tarkoitukseen. Näillä menetelmillä voidaan saada aikaan hyviä tuloksia päästöjen pienentämisessä, mutta niillä on myös omat ongelmansa. Suurin ongelma on se, että ne täytyy aina ottaa pois tieltä, kun katodeja nostetaan ylös altaasta. Tämä vie aikaa ja on hyvin työlästä.

(9 s.33,11)

### 6.3.3 Harjakset

Yksi tapa vähentää happosumua mekaanisesti kelluvien muovilauttojen lisäksi on harjaksien käyttö. Tämä toimii käytännössä siten, että jokaisen anodin päällä olevaan tankoon kiinnitetään harjakset kummallekin puolelle. Harjat yltävät anodin kummallakin puolella olevalle katodille saakka, luoden kattomaisen rakenteen.

Valmistajan mukaan harjakset ottavat kiinni happosumun mukana nousevat haitalliset pisarat, mutta päästävät hapen lävitseen. Tämän lisäksi harjat vähentäisivät lämpöhukkaa altaasta luomalla lämpöpeiton altaan päälle. Harjojen asentaminen on kuitenkin kohtalaisen kallista ja ne voivat aiheuttaa tulipalovaaraa. Harjoja täytyy myös pestä tasaisin väliajoin, jotta ne vangitsisivat päästöjä tehokkaasti. Tämä vie aikaa ja on työlästä. Lisäksi jatkuva peseminen voi vaikuttaa katodin yläreunan laatuun negatiivisesti laimentamalla katolyytin pintakerrosta. (9 s.33)

### 6.3.4 Kemialliset aineet

Kemiallisilla aineilla happosumun vähentämisessä tarkoitetaan pinta-aktiivisia aineita, jotka pienentävät altaan pintajännitystä ja/tai luovat altaan päälle vaahtokerroksen. Esimerkiksi kuparin talteenottoelektrolyysissä laajalti käytössä oleva fluorokemikaali FC-1100 lisää altaan pinnan elastisuutta ja viskoosisuutta. Tämä saa aikaan sen, että kaasukuplat eivät purkaudu niin voimallisesti eivätkä näin lähetä niin paljon happosumua ympäristöön.

Vaahtoavat aineet estävät happosumua luomalla altaan päälle vaahtokerroksen, joka estää purkautuvia pisaroita pääsemästä halli-ilmaan. Käytössä olevia vaahtoamisaineita ovat muun muassa Dowfax, Mersolate sekä Norilsk Nickelillä tällä hetkellä käytössä oleva natriumlauryylisulfaatti.

Vaikka pinta-aktiiviset ja vaahtoavat kemikaalit vähentävät hyvin happosumua, on niidenkin käytössä omat haasteensa. FC-1100:n tyypiset kemikaalit ovat hyvin kalliita. Niitä pitää lisätä elektrolyttiin hyvin pieninä pitoisuuksina sekä hyvin sekoitettuna, jotta ne olisivat tehokkaita. Ne eivät myöskään ole helposti biohajoavia.

Vaahtoa tuottavien kemikaalien ongelmana on tasaisen ja tarpeeksi paksun vaahtokerroksen aikaansaaminen pysyvästi niin, että se peittää koko elektrolyysialtaan. Jos kerros on liian ohut, se ei estä happosumun nousua ilmaan. Liian paksu vaahtokerros voi yltyä kannatintankoon tai virtakiskoille ja aiheuttaa korroosiota ja tätä myötä pienentää altaan tuottavuutta. Lisäksi vaarana on mahdollinen vedyn kasaantuminen vaahtokerrokseen. Jos elektrodien välillä sattuu oikosulku niin tällainen vaahtokerros voi leimahtaa ja räjähtää helposti.

On tärkeää myös huomioida, miten tällaiset lisäaineet käyttäytyvät muualla kuin elektrolyysissä. Elektrolyysiprosessista poistuva liuos eli hapokas anolyytti sisältää myös näitä lisäaineita, ja NNH:n tapauksessa anolyyttiä jatkokäytetään liuotusprosessissa korvaamaan rikkihappoa. Lisäaineet eivät saa haitata tätä liuotusprosessia. Lisäaineet voivat myös vaikuttaa katodin pinnan laatuun tekemällä pintaan kuoppia (pitting) tai nikkelikasvustoa (dendriittejä) (kuva 10). (9 s.33,11)



Kuva 10. Kuoppia (a) ja dendriittejä (b) nikkelikatodien pinnalla. Vertailuna hyvälaatuinen katodi. (c)

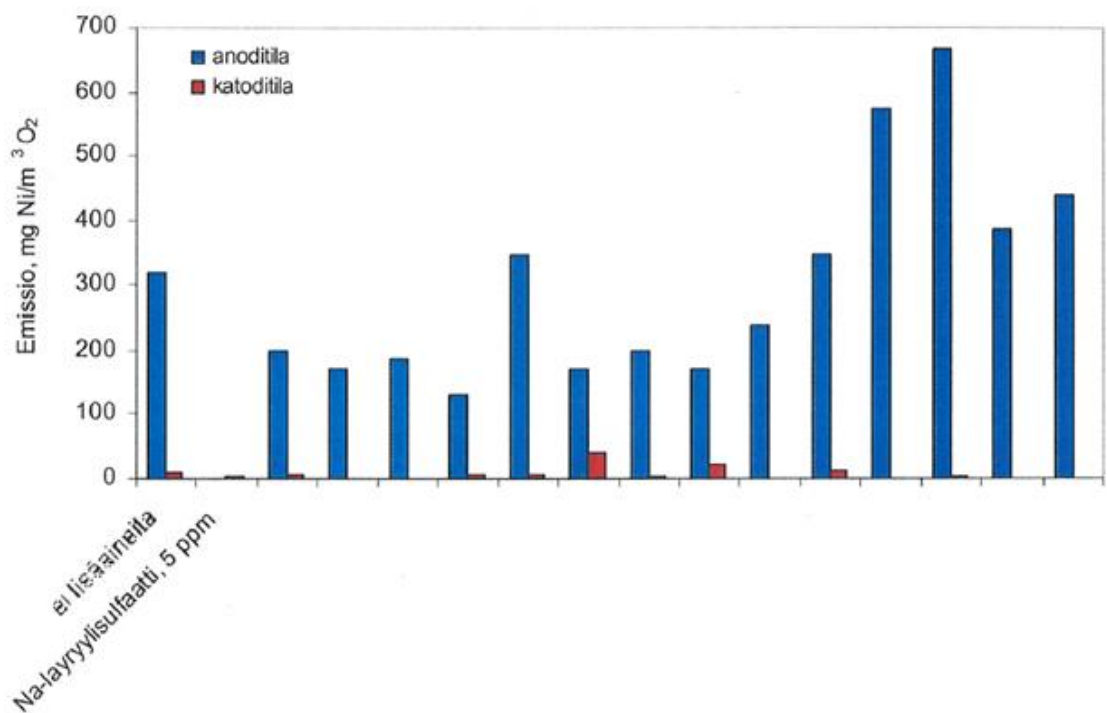
### 6.3.5 Ilmanvaihtojärjestelmät

Koneellisella ilmanvaihdolla on tarkoitus laimentaa elektrolyysihallin ilmassa olevia epäpuhtauksia tuomalla halliin ulkoilmaa. Yli 42 %:lla maailman kuparin talteenottoelektrolyyseistä on käytössä ilmanvaihtojärjestelmä happosumun vähentämiseksi. Pääosin käytössä ovat tulo-, poisto- sekä poikittaisvirtausjärjestelmä. Ilmanvaihtojärjestelmän asentaminen maksaa paljon ja se vie paljon sähköä. Ilmanvaihto myös jäädyttää elektrolyysiliuosta, jonka seurauksena sen lämpötilan ylläpitoon kuluu enemmän sähköä. Kovaa puhaltava ilmastointi voi myös olla epämukavaa hallissa työskenteleville ihmisille. (9 s.34)

## 7 KOKEELLINEN OSA

### 7.1 Yleistä

Kokeissa oli tarkoituksena löytää parempi elektrolyysiliuoksen lisäaine tällä hetkellä käytössä olevalle natriumlauryylisulfaatille (NaLa). NaLa on tällä hetkellä käytössä, koska vuonna 2002 suoritetussa sisäisessä tutkimuksessa se oli ylivoimaisesti paras nikkeliemission vähentäjä. (kuva 11) (14)

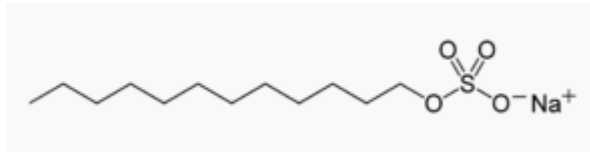


Kuva 11. NNH:n tutkimustuloksia apuaineiden vaikutuksesta nikkeliemission (2002). (14)

Tutkittaviksi lisäaineiksi valikoituivat referenssinä olevan NaLan lisäksi aine A, aine B ja aine C.

Natriumlauryylisulfaatti ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ) on anioninen surfaktantti, jota käytetään yleisesti kosmetiikassa sekä biokemiassa. Se on amfofiilinen aine, eli sillä on sekä hydrofobisia, että hydrofiilisiä ominaisuuksia. Sen hiilivetyketju on hydrofobinen ja pääryhmä hydrofiilinen. (15)





Kuva 12. Natriumlauryylisulfaatin rakennekaava.

Surfaktanttina NaLa pienentää nesteen pintajännitystä ja on tämän lisäksi etevä vaahdonmuodostaja. Vaahdonmuodostuksen ansiosta sitä käytetään NNH:lla nikkeliemissioiden torjuntaan. NaLa on luokiteltu helposti syttyväksi, ärsyttäväksi ja syövyttäväksi aineeksi. (16)

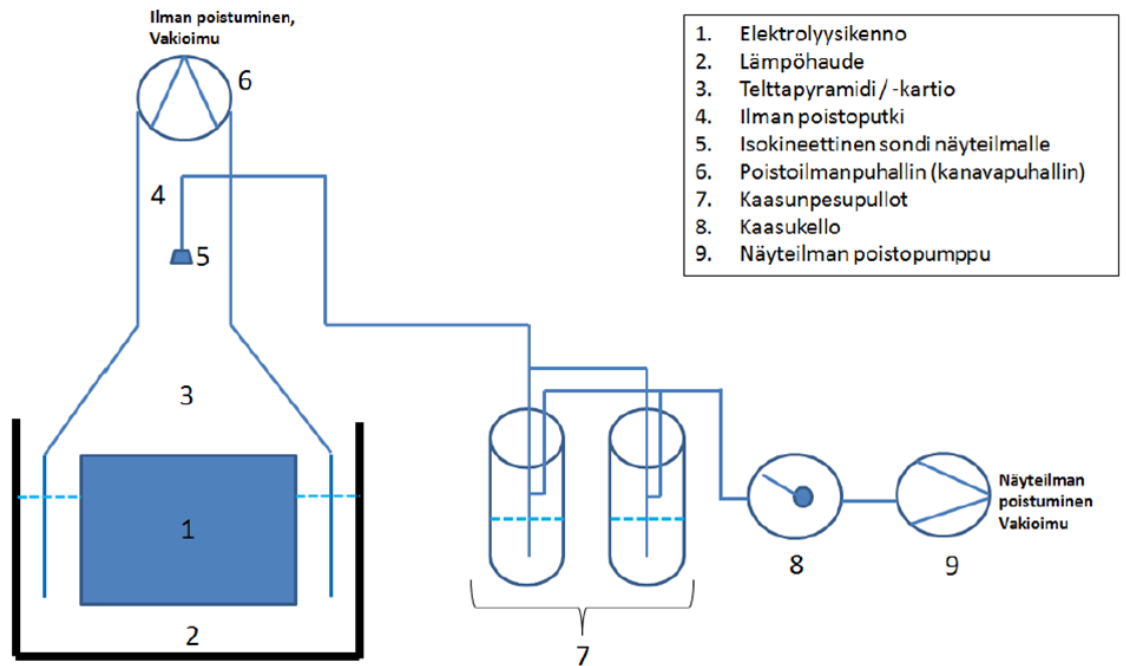
Ainetta A käytetään muun muassa tekstiileissä, kiillotteissa, puhdistuksessa ja muoviteollisuudessa. Aine on luokiteltu vaarattomaksi ihmiselle. (17)

Aine B on luokiteltu syövyttäväksi ja ärsyttäväksi. (18)

Aine C on ulkomuodoltaan vaaleaa keltaruskea tahna. (19)

## 7.2 Koesuunnitelma

Kokeet suoritettiin NNH:n tutkimuslaboratoriossa, jonne oli rakennettu pienoismalli elektrolyysikennosta. Kenno pidettiin vetokaapissa. Elektrolyysikennon ympärille oli asennettu huuva, joka keräsi kennosta nousevan emission eli näyteilman. Huuvan yläpäässä oli poistoputki, jota pitkin näyteilmaa imettiin ylös kanavapuhaltimen avulla. Poistoputkeen oli asennettu isokineettinen sondi, jota kautta analysoitava näytekaasu kerättiin. Kaasu ohjattiin kaasunpesupulloille, jonne kaasun mukana tulevien pisaroiden oli tarkoitus jäädä. Kaasunpesupulloissa oli 5-%:sta typpihappoliuosta. Kaasunpesupulloilta näyteilma jatkoi matkaansa kaasukellolle. Ilman virtausta ohjasi kaasukellojen perässä oleva pumppu (kuva 13).



Kuva 13. Kaaviokuva laitteistosta.

Pumpun kautta tuli virrata ilmaa samassa suhteessa kuin poistoputkessa isokineettisen sondin korkeudella. Tätä varten ennen jokaista näytteenotokertaa mitattiin ilmavirtaus (m/s) sondin kohdalla kuumailma-anemometrillä. Kun sondin kärjen pinta-ala ja poistoputken virtaus tiedettiin, saatiin selville pumpun imunopeus kaavan 4 mukaisesti.

$$\text{Imunopeus pumpusta } \left(\frac{\text{l}}{\text{h}}\right) = \text{sondin kärjen } A \times \text{virtaus poistoputkessa} \times 60 \text{ s} * 60 \text{ min} * 1000 \quad (4)$$

Imunopeutta oli säädeltävä käsin tarkkailemalla samalla kaasukellon lukemaa, joka ei aina ollut aivan täsmällinen. Yleisesti pumpun kautta imettiin lähes 200 litraa näyteilmaa näytteenottoa kohden, jotta päästiin varmasti ICP-OES:n detektorirajan yläpuolelle. (Liite 3 7/7).

Elektrolyysikenno koostui kahdesta lyijyanodista, joiden välissä oli titaaninen emälevy diafragmaussin sisällä. Kenno ja diafragmaussi täytettiin ennen kokeiden alkua katolyytillä. Katolyytin koostumus löytyy liitteestä 1. Kennon lämpötila pidettiin 67 °C vesihauteen avulla. Vesihauteeseen pumpattiin tasaisesti vettä korvaamaan höyrystynyt vesi.

Katolyyttiä syötettiin diafragmaussiin noin 500 ml/h (11 l per koe) virran ollessa 14,5 A. Katodi kytkettiin miinus -napaan ja anodit plus -napaan. Anolyytti kerättiin kokeen aikana ylivuotona keruuastiaan.

Yhden kokeen kestoksi valittiin 22,5 h ja kokeet toteutettiin seuraavanlaisesti:

1. Koe käynnistettiin kello 14:00
2. Jatkuvatoiminen jännite- ja lämpötilamittaus ajon aikana sekä automaattinen virtausmittaus poistoputken yläosassa näytteenoton aikana.
3. Päästöt mitattiin seuraavana päivänä kello 9:00 ja 11:00. Näytteenottoaika 60 minuuttia.
4. Kello 12:30 koe loppui, vaihdettiin tutkittava aine ja pestiin elektrolyysikenno. Kello 14:00 uuden kokeen aloitus.
5. Näytteiden analysointi
  - katolyytistä pH, ICP-OES:llä (inductively coupled plasma optical emission spectrometry).
  - anolyytistä H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ICP-OES
  - katodista valokuvat
  - nikkeliemissio ICP-OES
  - katodien punnitus

## NÄYTTEENKÄSITTELY

Näytteenoton jälkeen kaasunpesupullojen sisältö siirrettiin 250 ml:n mittapulloon, joka täytettiin vedellä merkkiin asti. Mittapullostä otettiin näyte ICP-putkeen ja näytteen nikkeli-pitoisuus mitattiin ICP-OES:llä. Näin saatiin nikkelin määrä mg/l, mikä suhteutettiin 250 ml:n tilavuuteen. Näytteenoton jälkeen kirjattiin ylös kaasukellon läpi pumpatun ilman tilavuus. Kaasukellon korjauskerroin oli 1,017. Kirjattu kaasukellon lukema kerrottiin kyseisellä korjauskertoimella ja saatiin todellinen pumpatun ilman tilavuus. Kun aiemmin saatu 250 ml:n mittapullon sisältämä nikkelimäärä jaettiin pumpatun ilman tilavuudella, saatiin nikkeliemission määrä milligrammoina per kuutiometri elektrolyysialtaasta nousutta happosumua. (Liite 3 7/7).

## TUTKITTAVIEN AINEIDEN PITOISUUDET

Tutkittavien aineiden pitoisuudet valittiin taulukon 3 mukaisesti:

Taulukko III Tutkittavien aineiden pitoisuudet.

Aine	Pitoisuudet (mg/l) (ppm)	Kokeiden numero
NaLa	0, 1, 5, 10	1, 2, 3, 4
A	1, 5, 10	5, 6, 7
B	1, 5, 10	8, 9, 10
C	1, 5, 10	11, 12, 13

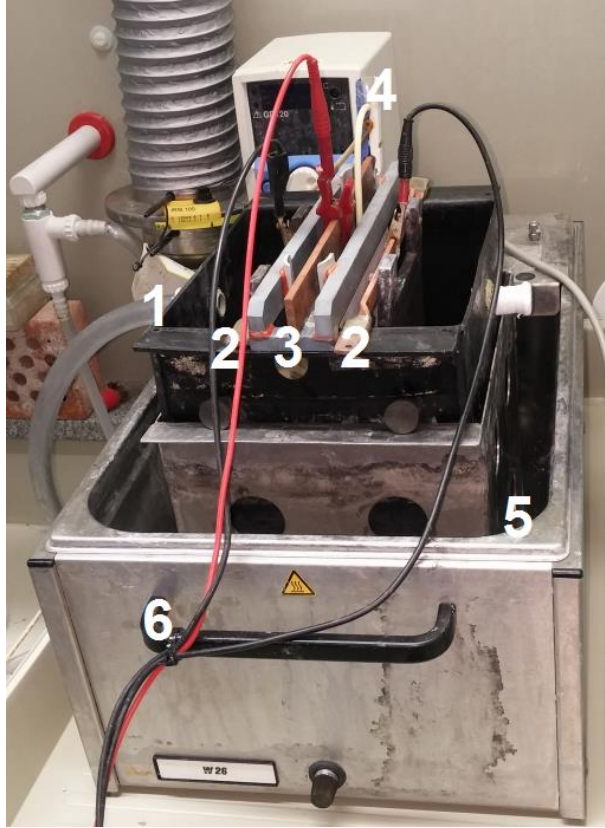
Tarkemmat tiedot pitoisuuksista löytyvät kokeiden tuloksista. Kyseisiä pitoisuuksia ei voi suoraan verrata tuotannossa käytettäviin pitoisuuksiin. Aikaisempien NNH:lla suoritettujen kokeiden mukaan laboratorio-olosuhteissa riittää pienempi pitoisuus ainetta kokeiden onnistumiseksi.

## TURVALLISUUS

Työ oli suoritettava vetokaapissa, koska työssä muodostui happosumua ja nikkelisulfaattia. Tutkittavat lisäaineet olivat ainetta A lukuun ottamatta vaarallisia, joten oli käytettävä suojahanskoja ja suojalaseja.

## KOELAITTEISTO KÄYTÄNNÖSSÄ

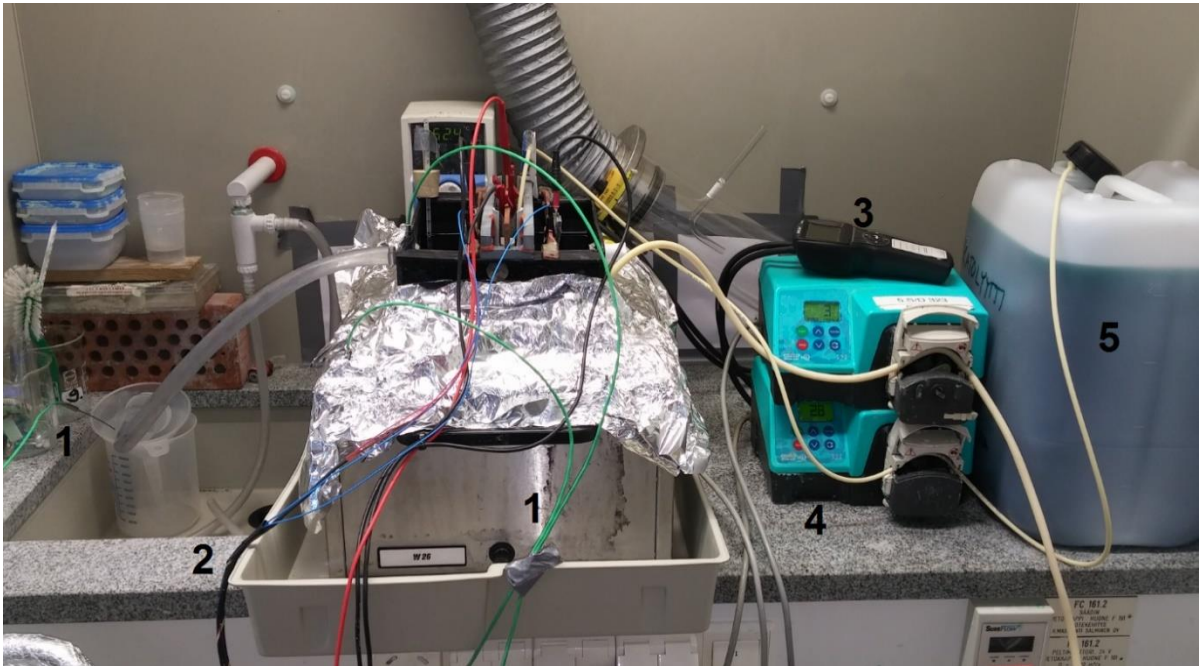
Kuvissa 14, 15 ja 16 näkyy koelaitteisto NNH:n tutkimuslaboratoriossa.



Kuva 14. Elektrolyysilaitteisto käytännössä.

Kuvassa 14:

- |   |                       |
|---|-----------------------|
| 1 | Anolyytin poistoletku |
| 2 | Lyijyanodit           |
| 3 | Katodi                |
| 4 | Katolyytin syöttö     |
| 5 | Lämpöhaude            |
| 6 | Virtajohdot           |



Kuva 15. Elektrolyysiallas käytännössä (toimintavalmiina).

Kuvassa 15:

- |   |   |
|---|---|
| 1 | Lämpötila-anturit anolyyttille, lämpöhauteelle ja katolyyttille |
| 2 | Jännitemittaus  |
| 3 | Virtausmittari  |
| 4 | Pumput  |
| 5 | Katolyytin syöttösäiliö   |



Kuva 16. Koko koelaitteisto käytännössä.

Kuvassa 16:

- |   |                      |
|---|----------------------|
| 1 | Isokineettinen sondi |
| 2 | Huuva                |
| 3 | Virtalähde           |
| 4 | Kaasunpesupullot     |
| 5 | Kaasukello           |

## 8 KOKEET JA NIIDEN TULOKSET

Koejärjestelyn voi sanoa olleen onnistunut ja riittävän toistettava. Toistettavuudesta kertovat rinnakkaisten emissiotulosten lisäksi kokeiden aikana mitatut jännitteet, poistoputken keskimääräiset virtausnopeudet sekä katolyytin-, anolyytin- ja lämpöhauteen lämpötilat. Näiden tulosten keskiarvot ja keskihajonnat joka koetta kohden ovat liitteessä 2. Liitteeseen 3 (1/7) on koottu myös keskimääräiset katolyytin syöttömäärät (ml/h) joka koetta kohden.

Suurin keskihajonta oli katolyytin syöttömäärissä: noin 21 ml/h. Täten kokeiden välillä oli noin 0,5 litran vaihteluväliä syötetyssä katolyytin määrässä koko kokeen aikana. Vaihteluvälin syynä on todennäköisesti ollut letkun kuristuminen pumpussa kokeen aikana. Kierrostaajuus pumpussa on kolmannelta kokeesta (NaLa 1 ppm) lähtien ollut sama (30 rpm). 0-kokeessa 1 se oli 28 rpm ja 0-kokeessa 2 29 rpm.

Katolyytin syöttömäärällä on vaikutus kokeen delta-nikkeli –arvoon, jolla tarkoitetaan anolyytin ja katolyytin välisen nikkeli-pitoisuuden eroa. Katolyytin syöttömäärä on käänteisesti verrannollinen delta-nikkelin arvoon. Delta-nikkeli –arvot ovat liitteessä 3 (5/7).

Lämpötilojen keskihajonnat ovat noin 2-3 °C ja ne ovat aika merkityksettömiä.

Poistoputken ilmavirtauksen hajontaan pyrittiin vaikuttamaan siten, että näyteilmaa pumpattiin aina suhteessa poistoputken ilmavirtaukseen (kappale 7.2, kaava 4).

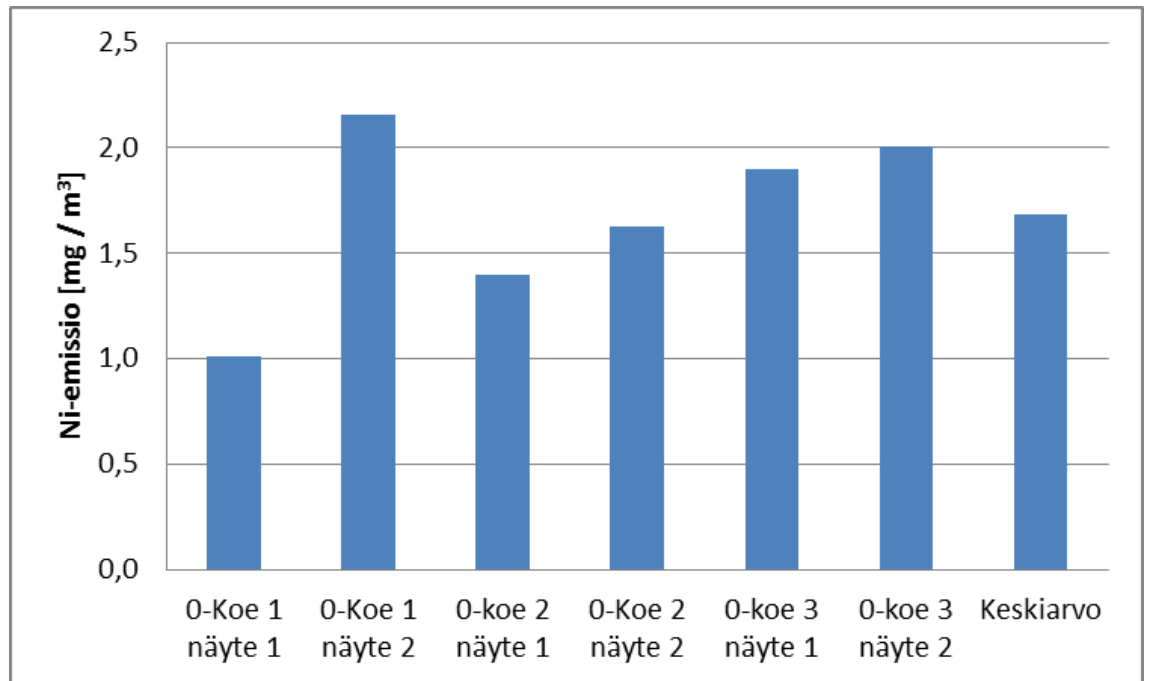
### 8.1 Nollakokeet

Ensimmäiseksi tehdyt kokeet olivat nollakokeita, eli kokeita ilman katolyyttiin lisättyjä apuaineita. Niitä tehtiin ensin kaksi kappaletta ja lopuksi vielä kolmas.



### 8.1.1 Emissiotulokset

Nikkeliemission tulokset ovat kuvassa 17.



Kuva 17. Nollakokeiden nikkeliemissiot [mg/m<sup>3</sup>].

Kuvasta 17 huomaa, että rinnakkaisten kokeiden tulokset lähenevät toisiaan joka kokeessa. Tämä kertoo pienestä käyttäjän oppimiskäyrästä. Kokeiden edetessä nk. käyttäjän kädenjälki vähenee ja tuloksista tulee toistettavampia. Nollakokeiden keskiarvo (1,68 mg/m<sup>3</sup>) on muiden kokeiden kuvaajien 0-ppm arvona.

### 8.1.2 Katodien laatu

Katodit (syöttö- ja anolyyttipuoli) kuvattiin kokeiden jälkeen. Katodit näkyvät kuvassa 18.

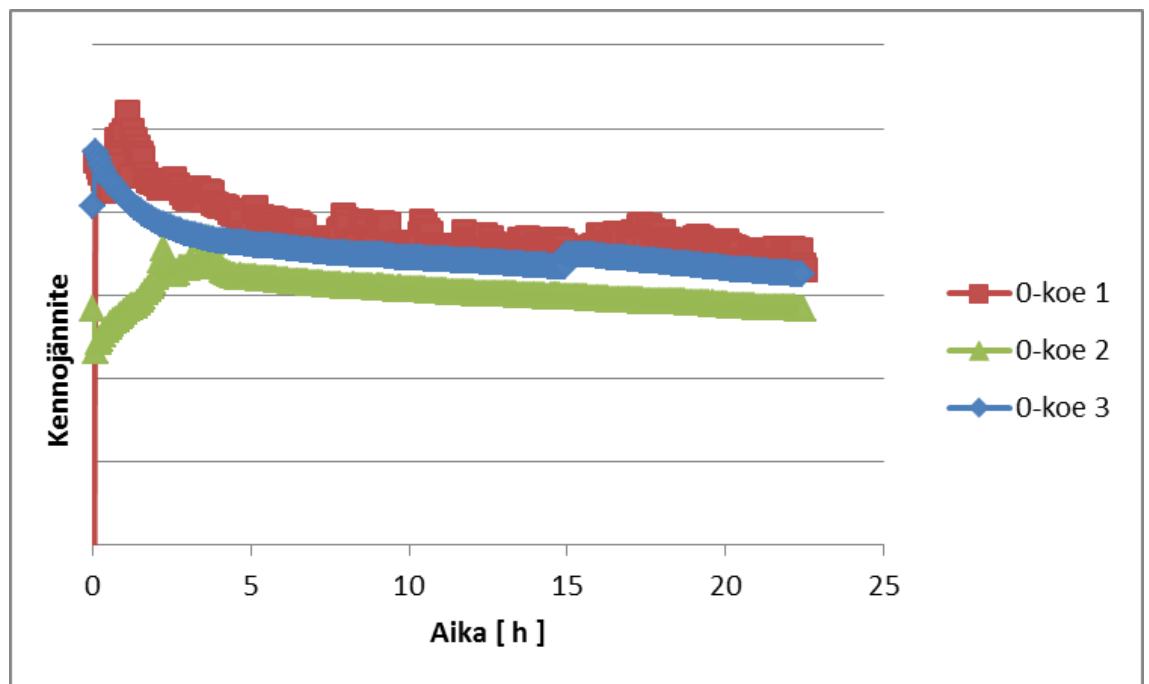


Kuva 18. Nollakokeiden katodit. 1 = 0-koe 1; 2 = 0-koe 2; 3 = 0-koe 3.

Kuvasta 18 näkyy, että 0-koe 2 (nro 2) on pinnaltaan parhaan laatuinen. 0-koe 1 ja 0-koe 3 olivat hyvin kuoppaisia. Ero saattaa johtua siitä, että 0-koe 1 ja 0-koe 3 olivat ensimmäiset ajot sillä viikolla. 0-koe 2 taas ajettiin ”sisäänajetus” altaassa 0-koe 1:n jälkeen.

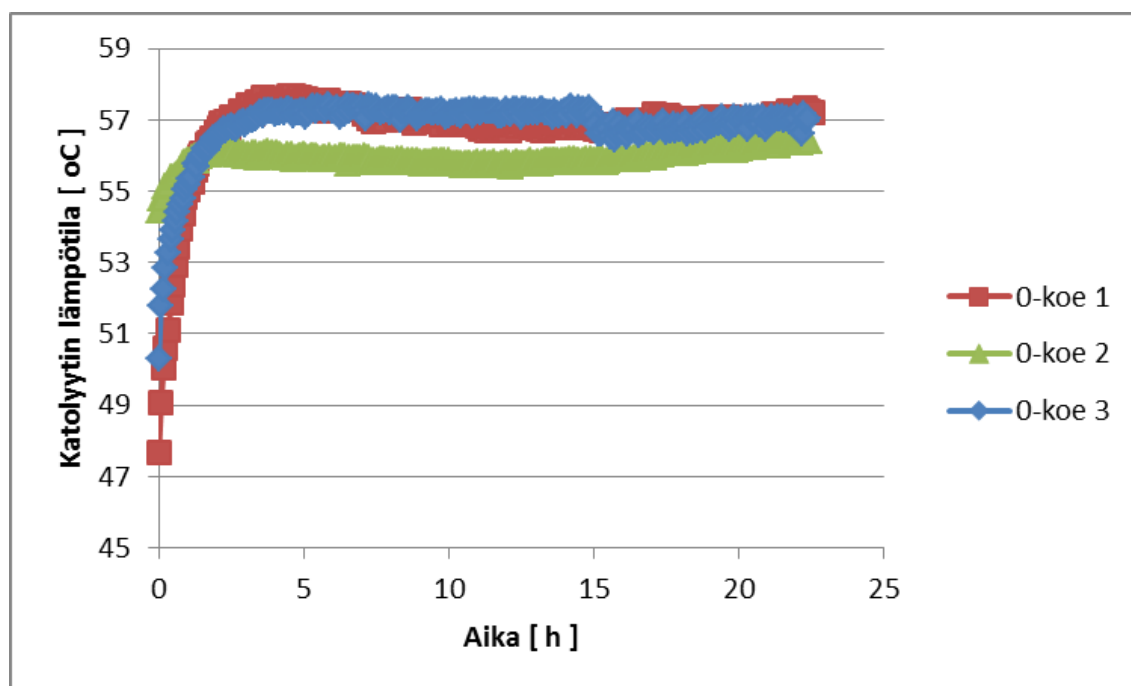
### 8.1.3 Jännitteet ja katolyytin lämpötilat

Nollakokeiden jännitteet ja katolyytin lämpötilat ajon aikana näkyvät kuvissa 19 ja 20.



Kuva 19. Kennojännitteet ajan funktiona.

Kuvasta 19 näkyy, että kennojännitteissä on ollut pientä eroavaisuutta, vaikka niiden pitäisi käytännössä olla samat. Tämä johtune siitä, että kokeita ei alkuvaiheessa saatu niin hyvin toistettaviksi. Yleisenä trendinä on, että kennojännitteet laskevat hieman ajon aikana. Kun katodille pelkistyy nikkeliä, ns. spacing eli katodin ja anodin välimatka pienenee. Pienemmän välimatkan myötä myös niiden välinen potentiaaliero (jännite) pienenee.



Kuva 20. Katolyytin lämpötilat ajan funktiona.

Kuvan 20 perusteella katolyyttien lämpötilat ovat olleet noin 1 °C sisällä toisistaan. Tulosta voi pitää onnistuneena.

## 8.2 Natriumlauryylisulfaattikokeet

NaLa-kokeita varten käytettiin valmista 20,8 g/l välilaimennosta.

NaLa 1 ppm –koetta varten tehtiin 12- ja 13 litraa liuosta. 12 litraan katolyyttiä lisättiin (automaattipipetillä) 0,6 ml välilaimennosta ja 13 litraan 0,65 ml. (todellinen pitoisuus 1,04 ppm)

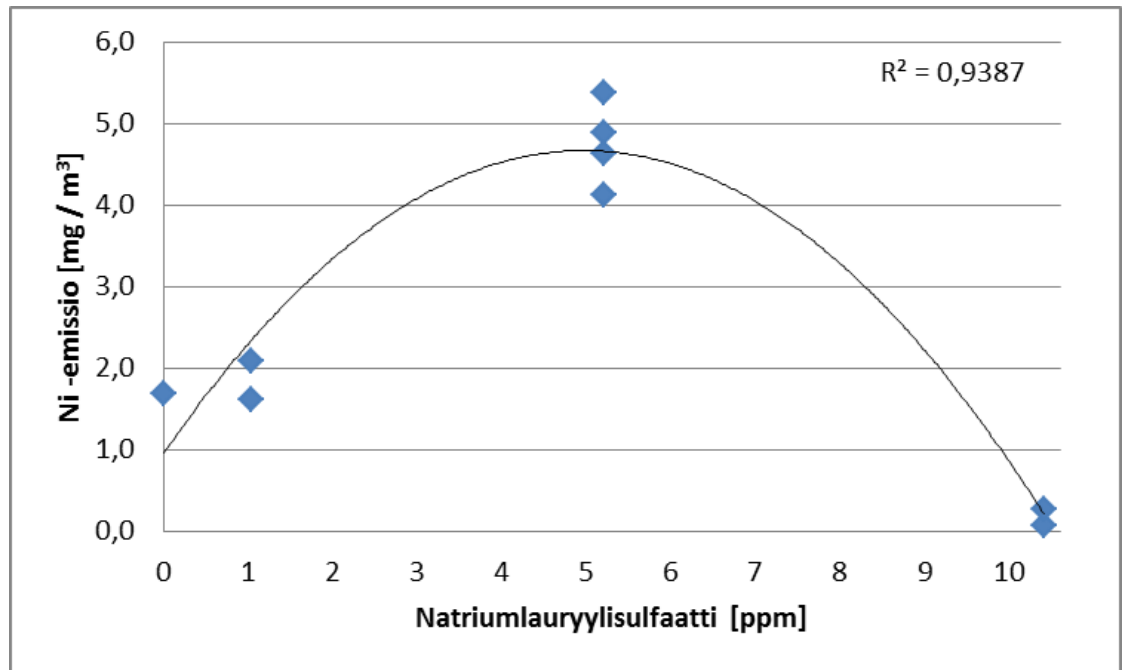
NaLa 5 ppm –koetta varten lisättiin 3,75 ml välilaimennosta 15 litraan katolyyttiä. (todellinen pitoisuus 5,2 ppm)

NaLa 10 ppm –koetta varten tehtiin 10- ja 15 litraa liuosta. 10 litraan katolyyttiä lisättiin 5 ml välilaimennosta ja 15 litraan 7,5 ml. (todellinen pitoisuus 10,4 ppm)

NaLa 5 ppm uusintakoetta varten tehtiin 10- ja 15 litraa liuosta lisäämällä 2,5 ml välilaimennosta 10 litraan katolyyttiä ja 3,75 ml 15 litraan katolyyttiä. (todellinen pitoisuus 5,2 ppm)

### 8.2.1 Emissiotulokset

Nikkeliemission tulokset ovat kuvassa 21.



Kuva 21. Natriumlauryylisulfaattikokeiden emissiot pitoisuuden funktiona.

Kuvasta 21 nähdään mielenkiintoinen asia: pitoisuudella 5 ppm nikkeliemissio noin kolminkertaistuu nollakokeisiin verrattuna (5 ppm keskiarvo 4,75 mg/m<sup>3</sup>). Toisaalta pitoisuudella 10 ppm emissio romahtaa lukemiin 0,08 ja 0,28 mg/m<sup>3</sup>. 5 ppm:n koe uusittiin, koska sen tulos oli yllättävä, sekä ensimmäisellä kerralla NaLa 1 ppm –ajon jälkeen elektrolyysialtaaseen ei vaihdettu 1 ppm –liuoksen tilalle 5 ppm -liuosta. Tulos oli silti uusinnankin jälkeen samaa luokkaa.

Jokaisen kokeen päätteeksi kuvattiin allas, ja huomattiin, että pitoisuuksilla 1 ja 5 ppm NaLa ei kyennyt luomaan riittävää vaahtokerrosta altaan päälle. 1 ppm ei muodostanut lähes ollenkaan vaahtoa (kuva 22) ja 5 ppm muodosti vaahtoa vain pussin sisälle. Uusintakokeessa saatiin samanlainen tulos (kuva 23).



Kuva 22. NaLa 1 ppm:n allas ajon jälkeen.



Kuva 23. NaLa 5 ppm:n allas ajon jälkeen.

Pitoisuudella 10 ppm NaLa muodosti paksun, koko altaan peittävän vaahtokerroksen joka kykeni vähentämään emissiota suuresti (kuva 24).



Kuva 24. NaLa 10 ppm:n vaahtokerros ajon jälkeen.

Kappaleessa 6.2.1 kerrottiin nesteen pintajännityksen pienenevän, kun siihen lisätään surfaktanttia, kuten NaLa. Pintajännityksen pieneminen saa kuplat irtoamaan anodilta herkemmin ja pienempinä. Pienet kuplat taas aiheuttavat eniten haposumua. Samaisessa kappaleessa 6.2.1 tarkennettiin, että surfaktantit voivat kuitenkin vähentää päästöjä luomalla pinnalle pitoisuusgradientin, joka saa kuplat hajoamaan rauhallisemmin ja luomaan vähemmän haposumua. Tällaista efektiä ei kuitenkaan näy olleen tulosten perusteella. Nähtävästi NaLa toimii vain, jos sitä on riittävästi luomaan koko altaan levyinen paksu vaahtokerros.



### 8.2.2 Katodien laatu

Katodit näkyvät kuvassa 25. Kun NaLa:n pitoisuus oli 1 ppm, katodissa oli jonkin verran kuoppia (ja se oli myös viikon ensimmäinen ajo). 5:n ja 10 ppm:n annostuksella katodit olivat hyvin sileitä pinnaltaan ja koko koesarjan laadukkaimpia. Kokeiden mukaan NaLalla on positiivinen vaikutus katodin pinnan laatuun riittävällä pitoisuudella.

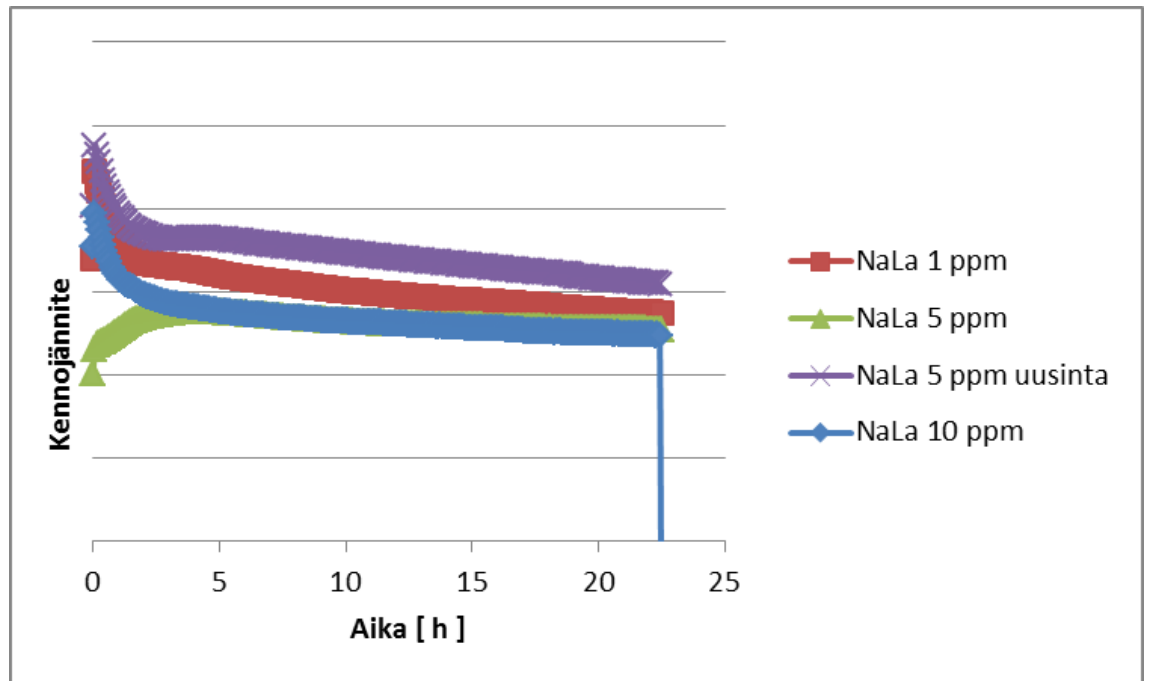


Kuva 25. NaLa-kokeiden katodit. 1 = 1 ppm, 2 = 5 ppm, 3 = 10 ppm, 4 = 5 ppm uusinta.



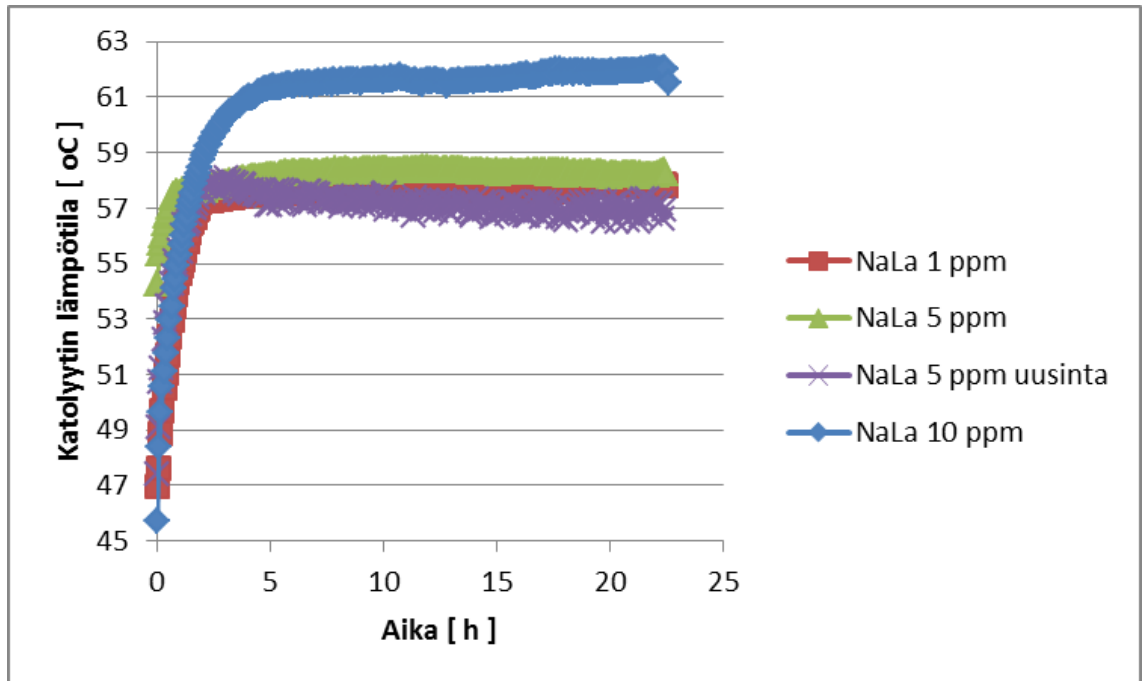
### 8.2.3 Jännitteet ja katolyttien lämpötilat

NaLa-kokeiden jännitteet ja katolyttien lämpötilat ovat kuvassa 26 ja 27.



Kuva 26. NaLa-kokeiden kennojännitteet ajan funktiona.

Kuvan 26 perusteella NaLan pitoisuuden kasvaminen pienentäisi kennojännitettä. NaLa 5 ppm:n uusintakokeessa on kuitenkin korkeampi jännite kuin muissa. NaLan annostelun lisääminen lisää myös liuoksessa olevien natriumionien määrää, jotka parantavat sähkönjohtavuutta.



Kuva 27. NaLa-kokeiden katolyyttien lämpötilat ajan funktiona.

Kuvan 27 mukaan NaLa 10 ppm -kokeessa on ollut noin 3 °C korkeampi katolyytin lämpötila kuin muissa NaLa-kokeissa. Korkeampi lämpötila on voinut hieman vaikuttaa kennojännitteeseen alentaen sitä. Toisaalta kappaleessa 6.2.3 todettiin lämpötilan noston aiheuttavan enemmän happosumua. Korkeammassakin lämpötilassa vahtokerros on kuitenkin onnistunut vähentämään päästöjä reilusti.

### 8.3 Aineen A kokeet

Ainetta A varten valmistettiin 20,2 g/l välilaimennos. A:ta punnittiin 5,05 g ja se liuotettiin noin 200 ml käänteisosmoosivettä 250 ml:n mittapullossa ja täytettiin kyseisellä vedellä merkkiin.

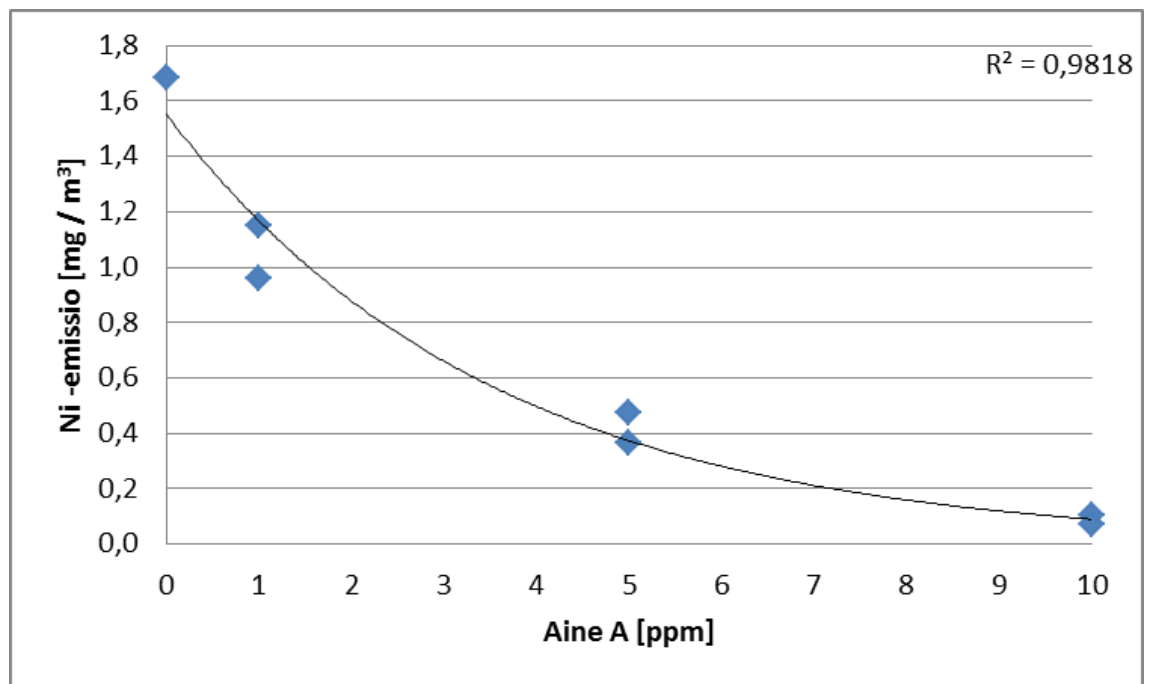
A 1 ppm –koetta varten tehtiin 10- ja 15 litraa liuosta lisäämällä 0,5 ml välilaimennosta 10 litraan katolyyttiä (automaattipipetillä) ja 0,75 ml 15 litraan katolyyttiä. (todellinen pitoisuus 1,01 ppm).

A 5 ppm –koetta varten tehtiin 10- ja 15 litraa liuosta lisäämällä 2,5 ml välilaimennosta 10 litraan ja 3,75 ml 15 litraan katolyyttiä. (todellinen pitoisuus 5,05 ppm).

A 10 ppm –koetta varten tehtiin 10- ja 15 litraa liuosta lisäämällä 5 ml välilaimennosta 10 litraan ja 7,5 ml 15 litraan katolyyttiä.

### 8.3.1 Emissiotulokset ja katodien laatu

Nikkeliemission tulokset ovat kuvassa 28.



Kuva 28. Aineen A kokeiden nikkeliemissiot pitoisuuden funktiona.

Kuvan 28 perusteella aine A olisi hyvä päästöjen vähentäjä, vähentäen niitä aika tasaisesti pitoisuuden funktiona. Myös pitoisuudella 10 ppm se vähensi päästöjä enemmän kuin NaLa. Aine ei kuitenkaan sovellu ainakaan kyseiseen elektrolyysiprosessiin, sillä se sai aikaan virran oikosulun ja katodien hajoamisen pitoisuuksilla 5 ppm ja 10 ppm. (kuva 29). Erityisesti katolyytin syöttöpuoli (kuvassa 29 oikeanpuoleiset levyt) pirstaloitui pahasti. Annostelulla 1 ppm levyt olivat jokseenkin kuoppaisia, mutta kuitenkin ehjiä.

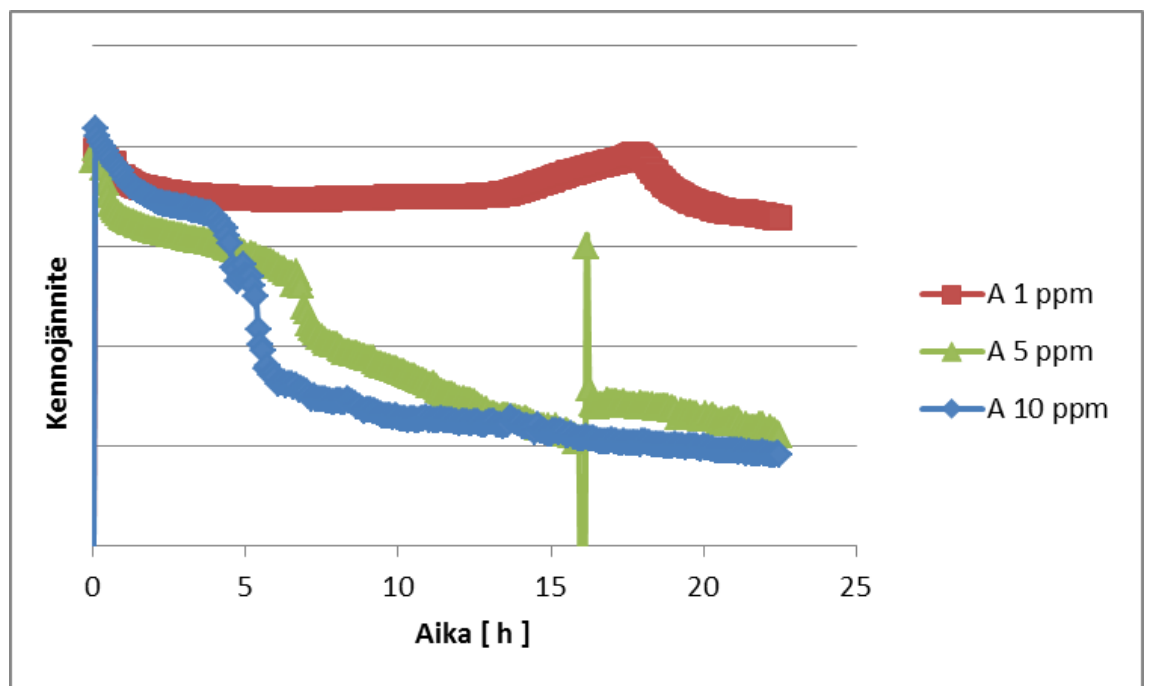


Kuva 29. Aineen A katodit. 1 = 1 ppm, 2 = 5 ppm, 3 = 10 ppm.

NaLaan verrattuna aine A ei ollut havaintojen perusteella vaahdonmuodostaja, vaan oletettavasti sen toiminta perustuu mm. kappaleissa 6.2.1 ja 8.2.1 jo mainittuun pitoisuusgradienttiin pinnalla, joka saa kuplat hajoamaan rauhallisemmin. Annostelulla 1 ppm tämän vaikutus voitaneen todeta, koska nikkeliemissio pieneni ja katodit olivat kohtalaisessa kunnossa. Annostelulla 5- ja 10 ppm katodilevyt hajosivat ja niiden painot olivat noin 4 kertaa pienemmät kuin keskimäärin (Liite 3 4/7). Täten 5 ppm:n ja 10 ppm:n emissiotulokset ovat kyseenalaisia, koska niiden on muutenkin oltava pieniä nikkeliä muodostuessa noin neljä kertaa vähemmän.

### 8.3.2 Jännitteet ja katolyttien lämpötilat

Aineen A kokeiden jännitteet ja katolyttien lämpötilat ajon aikana näkyvät kuvissa 30 ja 31.



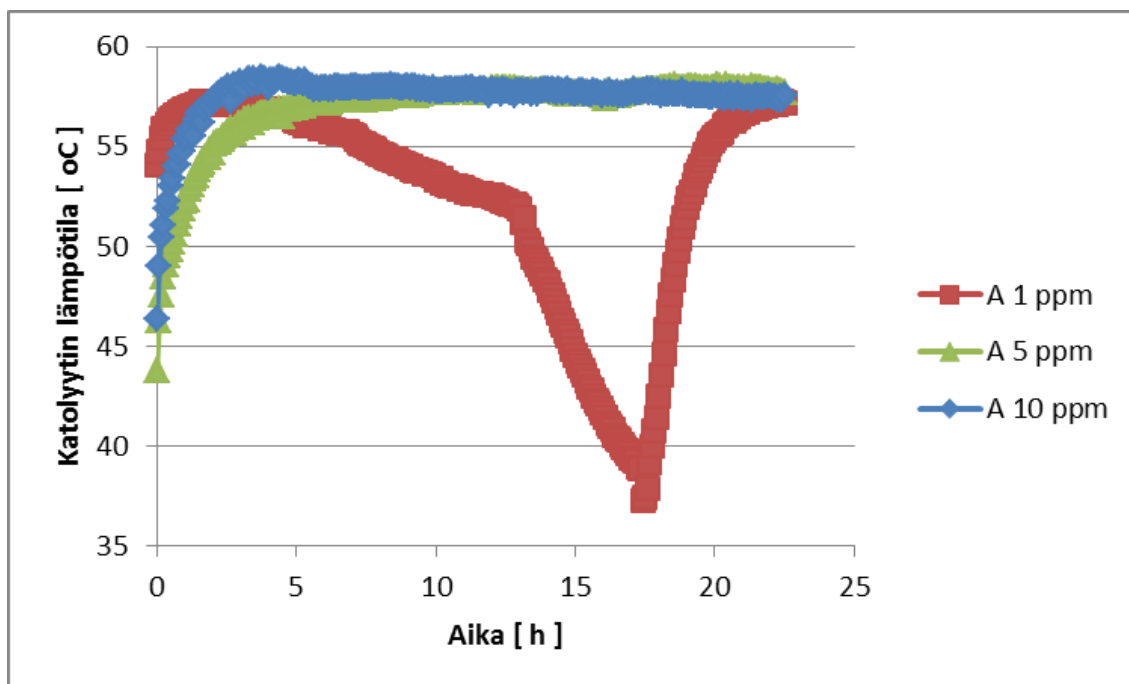
Kuva 30. Aineen A kennojännite ajan funktiona.

Kuvasta 30 näkyy, kuinka kennojännite on romahtanut pitoisuuksilla 5 ja 10 ppm noin viiden tunnin ajon jälkeen. Näillä hetkillä on ilmeisesti tapahtunut virran oikosulku. Kokeiden jälkeen huomattiin, että katodien syöttöpuolet olivat muutamasta kohdasta kasvaneet kiinni ympärillä olevaan diafragmaussiin (kuva 31).



Kuva 31. Aineen A 10 ppm –kokeen diafragmapussi, jossa on alhaalla pussikasvua (tummat läikät).

Oikosulku on ilmeisesti syntynyt pussikasvun takia: virta kulkee helpommin kasvustoa pitkin katodille kuin katolyytin kautta. 5 ppm:n kokeessa oli myös vastaavanlaista pussikasvua.



Kuva 32. Aineen A kokeiden katolyyttien lämpötila ajan funktiona.

Kuvasta 32 näkyy, kuinka pitoisuudella 1 ppm katolyytin lämpötila on laskenut yön aikana vesihaudeongelmasta johtuen. Vesihautteeseen ei ollut pumppaantunut korvausvettä. Ongelma saatiin kuitenkin korjattua aamulla. Lämpötilan lasku näkyy myös kuvassa 30 pienenä jännitteen kasvuna samaisena ajanhetkenä. Pitoisuuksilla 5 ppm ja 10 ppm lämpötila oli sopiva.

#### 8.4 Aineen B kokeet

Aineen B kokeita varten valmistettiin 19,93 g/l välilaimennos. Ainetta punnittiin 4,982 g ja se liuotettiin noin 200 ml käänteisosmoosivettä 250 ml:n mittapullossa ja täytettiin kyseisellä vedellä merkkiin.

Kokeita varten valmistettiin aina 10- ja 15 litraa halutun pitoista aine B -katolyyttiä.

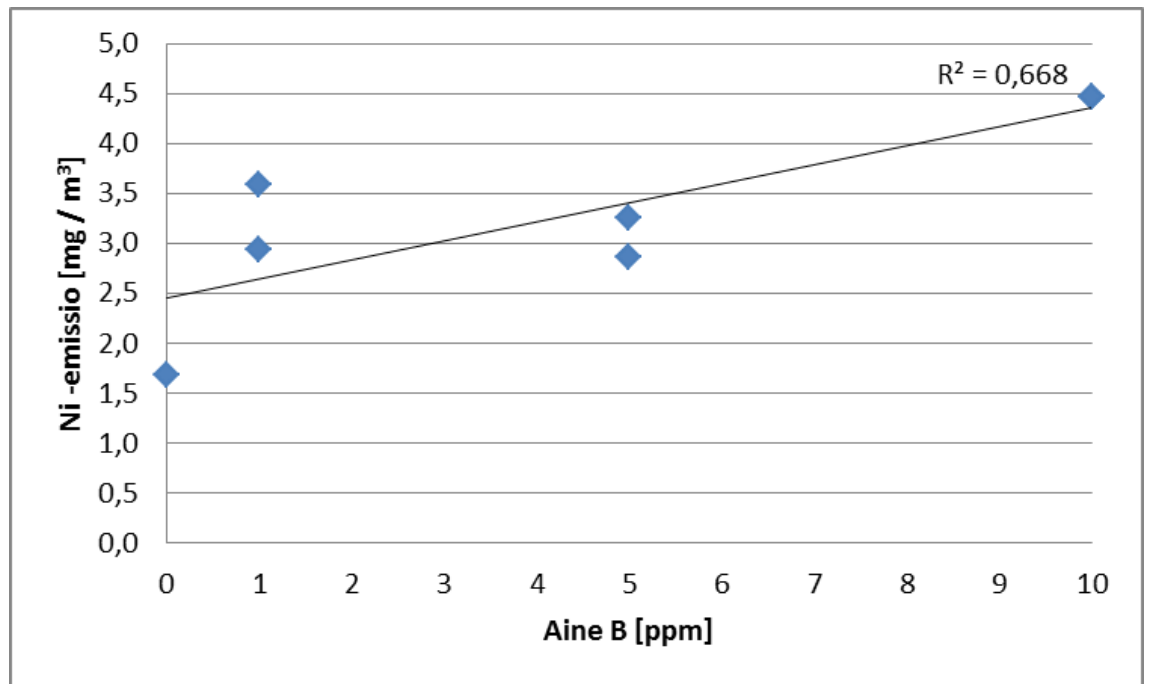
1 ppm: lisättiin 0,5 ml välilaimennosta 10 litraan ja 0,75 ml 15 litraan katolyyttiä. (todellinen pitoisuus 1 ppm)

5 ppm: lisättiin 2,5 ml välilaimennosta 10 litraan ja 3,75 ml 15 litraan katolyyttiä. (todellinen pitoisuus 4,98 ppm)

10 ppm: lisättiin 5 ml välilaimennosta 10 litraan ja 7,5 ml 15 litraan katolyyttiä. (todellinen pitoisuus 9,97 ppm)

#### 8.4.1 Emissiotulokset

Nikkeliemission tulokset ovat kuvassa 33.



Kuva 33. Aineen B kokeiden nikkeliemissiot pitoisuuden funktiona.

Kuvan 33 perusteella aine B ei pystynyt vähentämään nikkeliemissiota. Sen sijaan nikkeliemissiot kasvavat suuremmilla pitoisuuksilla. Aine B ei ollut havaintojen perusteella vaahdonmuodostaja. Ilmeisesti aine sai aikaan vain kuplakoon pientymisen, joka johti suurempaan nikkeliemissioon (kappale 6.2.1).

#### 8.4.2 Katodien laatu

Katodit näkyvät kuvassa 34. Katodien laatu paranee pitoisuuden kasvaessa. Annostelulla 10 ppm niiden laatu oli verrattavissa NaLa:n 5 ppm ja 10 ppm annostelulla saatujen katodien laatuun. Kaiken kaikkiaan aineen B kokeiden katodit olivat koko koesarjan toiseksi laadukkaimmat.

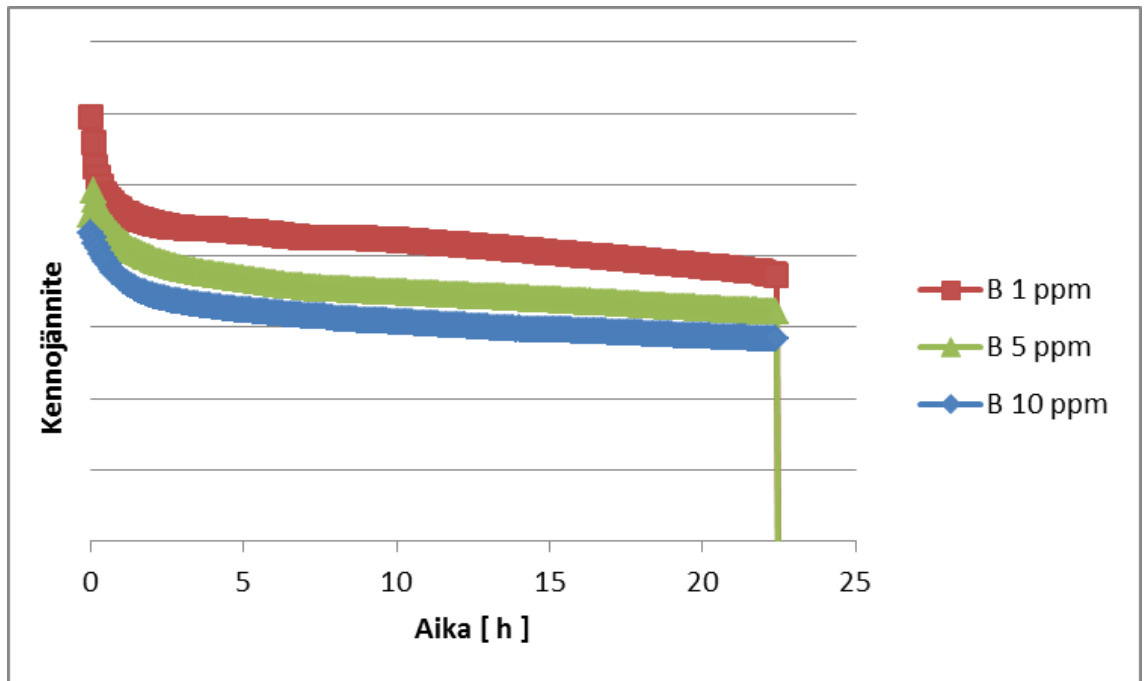




Kuva 34. Aineen B kokeiden katodit. 1 = 1 ppm, 2 = 5 ppm, 3 = 10 ppm.

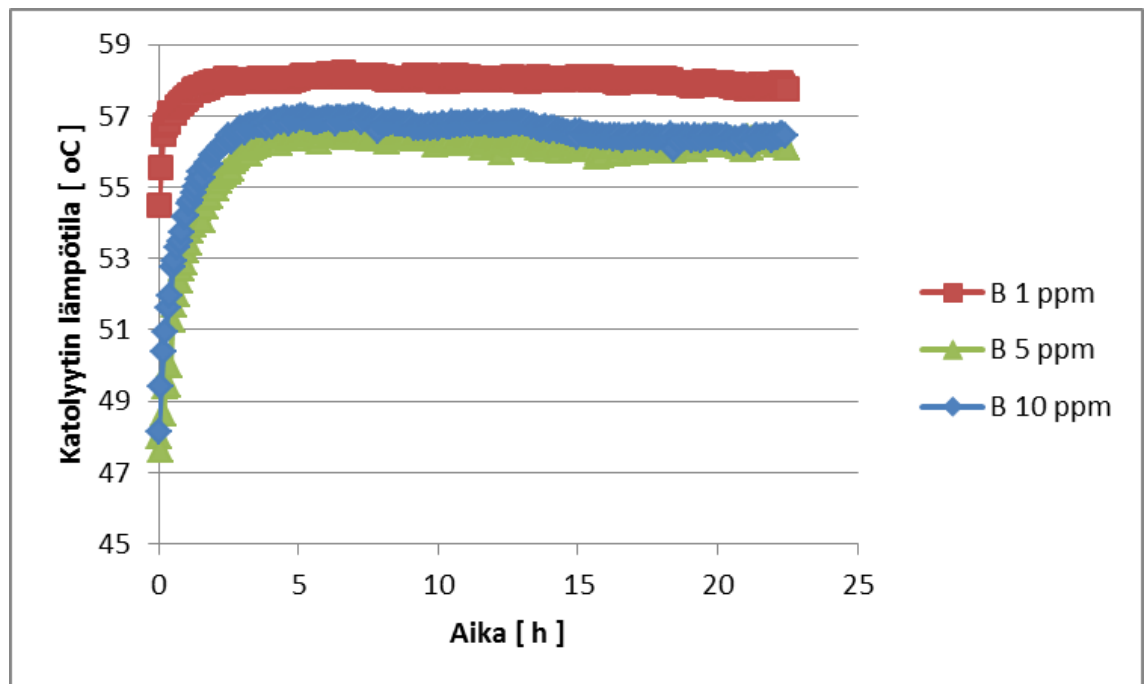
### 8.4.3 Jännitteet ja katolyttien lämpötilat

Aineen B kokeiden jännitteet ja katolyttien lämpötilat näkyvät kuvissa 35 ja 36.



Kuva 35. Aineen B kokeiden kennojännitteet ajan funktiona.

Kuvan 35 mukaan kennojännitteet laskevat tasaisesti pitoisuuden kasvaessa. Syy laskevaan kennojännitteeseen lienee samankaltainen kuin NaLa-kokeissa: liuokseen tulee lisää ioneja, jotka parantavat sähkönjohtavuutta. (kappale 8.2.3).



Kuva 36. Aineen B kokeiden katolyyttien lämpötila ajan funktiona.

Kuvan 36 mukaan katolyyttien lämpötilat ovat lähellä toisiaan, ja kokeet olivat tältä kannalta onnistuneita.

### 8.5 Aineen C kokeet

Aineen C kokeita varten valmistettiin 20,16 g/l välilaimennos. Ainetta punnittiin 5,039 g ja se liuotettiin noin 200 ml käänteisosmoosivettä 250 ml:n mittapullossa ja täytettiin kyseisellä vedellä merkkiin.

Aine C on vahamaista ja hyvin tarttuvaa ainetta, ja se osoittautui vaikeaksi sekä punnita, että siirtää kokonaisuudessaan mittapulloon, jossa sitä liuotettiin veteen. Mittapullossa ei täten ollut tasan punnittua määrää ainetta C. Tämän lisäksi sitä oli vaikea saada liukenemaan veteen. Liukeneminen vaati voimakasta sekoitusta ja lämmitystä. Sekoitusta jatkettiin yli viikon ajan. Tämänkään jälkeen välilaimennos ei ollut täysin homogeeninen. Tällä saattoi olla vaikutusta pipetointitarkkuuteen.

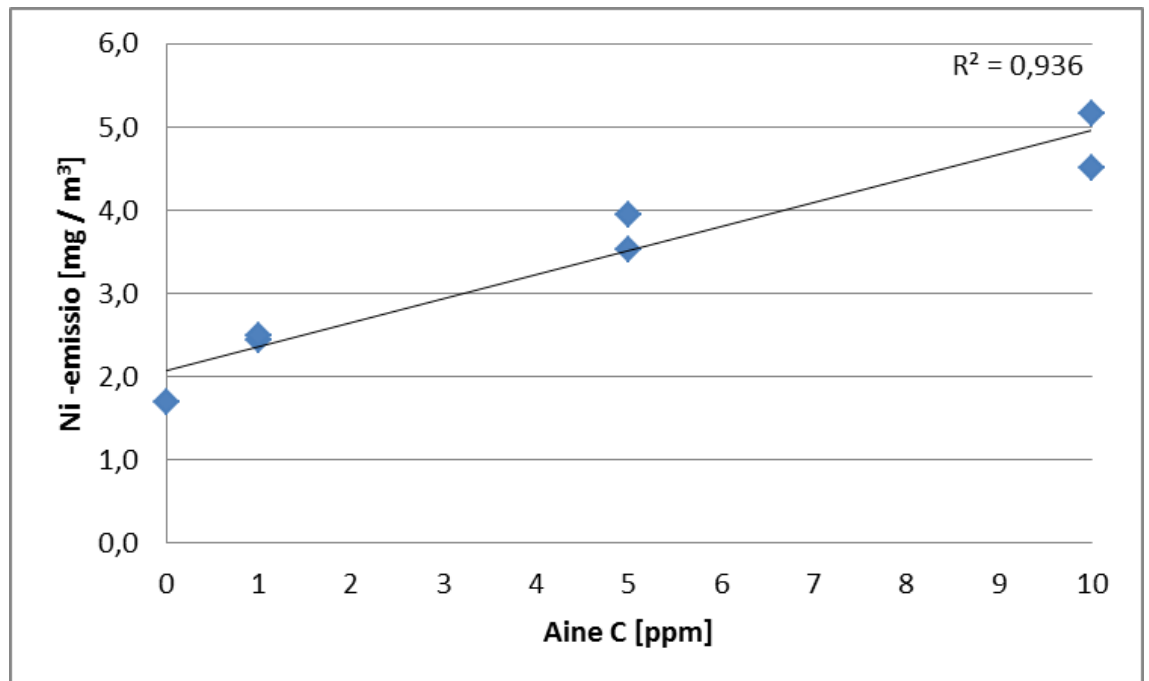
1 ppm –koetta varten pipetoitiin 0,5 ml välilaimennosta 10 litraan katolyyttiä ja 0,75 ml 15 litraan katolyyttiä.

5 ppm –koetta varten pipetoitiin 2,5 ml välilaimennosta 10 litraan katolyyttiä ja 3,75 ml 15 litraan katolyyttiä.

10 ppm- koetta varten pipetoitiin 5 ml välilaimennosta 10 litraan katolyyttiä ja 7,5 ml 15 litraan katolyyttiä.

### 8.5.1 Emissiotulokset

Nikkeliemission tulokset ovat kuvassa 37.

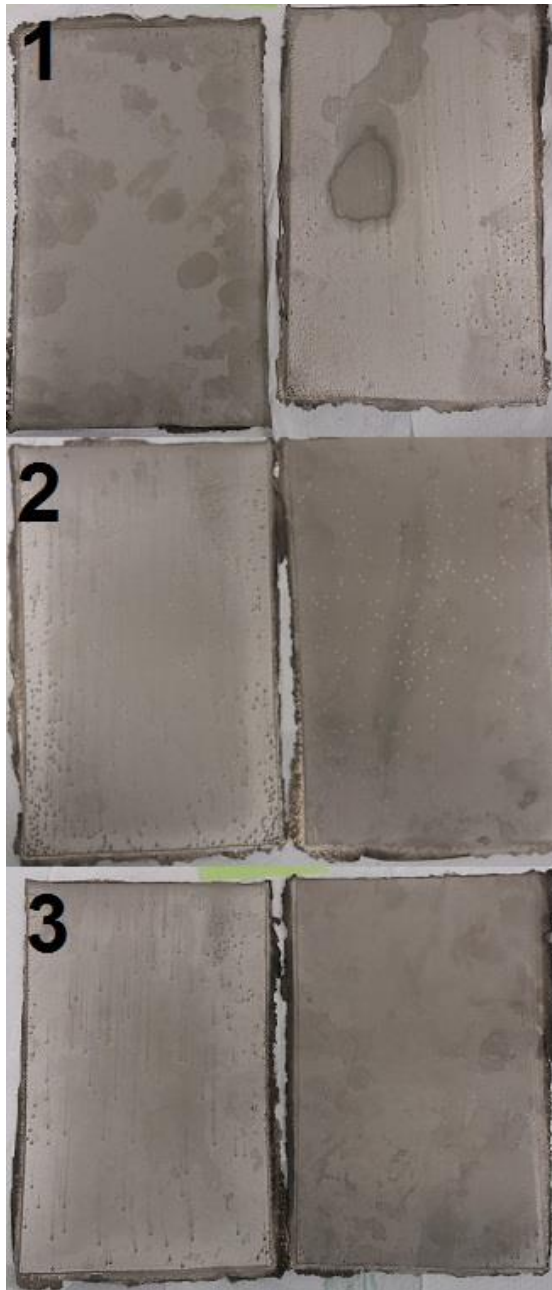


Kuva 37. Aineen C kokeiden nikkeliemissiot pitoisuuden funktiona.

Kuvan 37 mukaan aine C ei vähentänyt nikkeliemissiota, vaan emissio kasvoi lineaarisesti pitoisuuden funktiona. Aine C ei ollut havaintojen perusteella NaLan tapainen vaahdonmuodostaja. Se ei tulosten perusteella myöskään saanut aikaan jouseasti mainittua pitoisuusgradienttia pinnalle, joka saisi kuplat hajoamaan maltillisemmin (kappale 6.2.1).

### 8.5.2 Katodien laatu

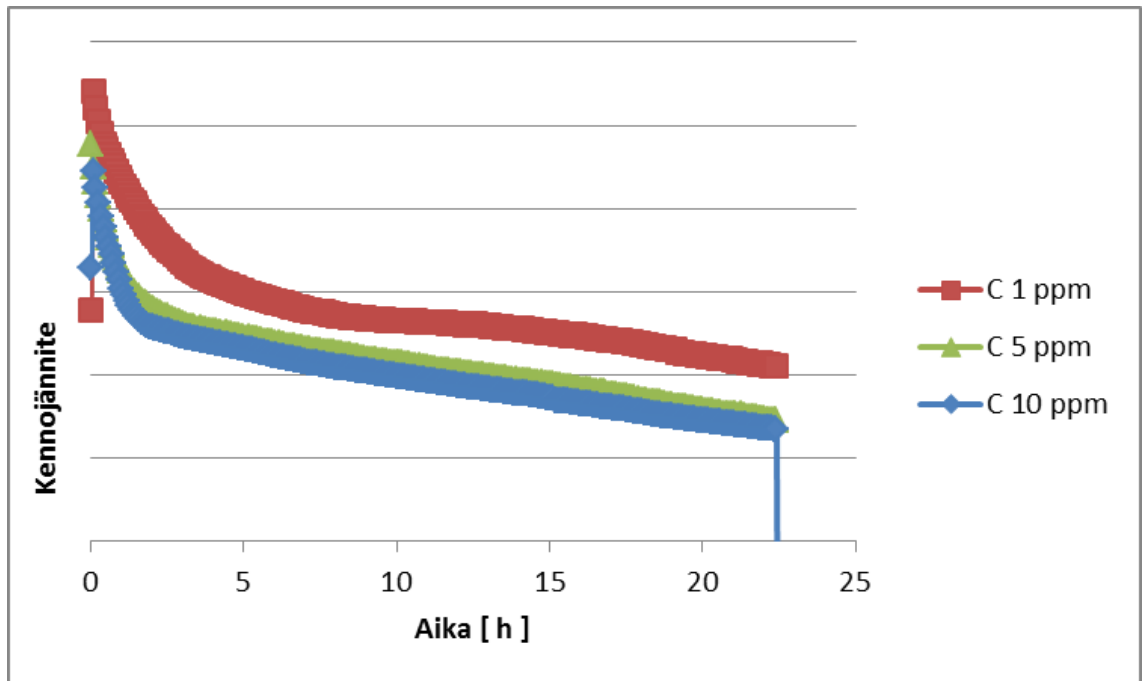
Katodit näkyvät kuvassa 38. Niissä on aika paljon kuoppia ja ne ovat verrattavissa nollakokeiden katodeihin (kuva 18). Tämän perusteella aineella C ei ole liiemmästi vaikutusta katodien laatuun suuntaan tai toiseen.



Kuva 38. Aineen C kokeiden katodit. 1 = 1 ppm, 2 = 5 ppm, 3 = 10 ppm.

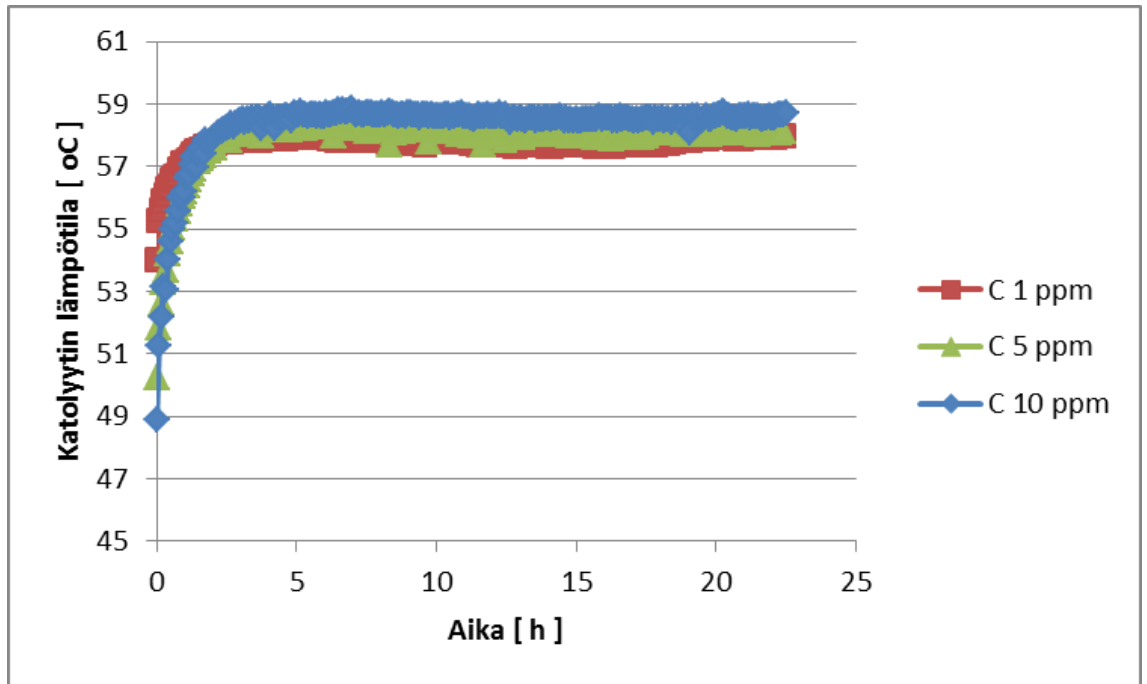
### 8.5.3 Jännitteet ja katolyttien lämpötilat

Aineen C kokeiden jännitteet ja katolyttien lämpötilat näkyvät kuvissa 39 ja 40.



Kuva 39. Aineen C kokeiden kennojännitteet ajan funktiona.

Kuvan 39 mukaan kennojännitteet laskevat hieman pitoisuuden kasvaessa. Syynä saattaa olla jo NaLa – ja aineen B kokeissa mainittu ionien määrän lisääntyminen liuoksessa, mikä parantaa sähkönjohtavuutta.

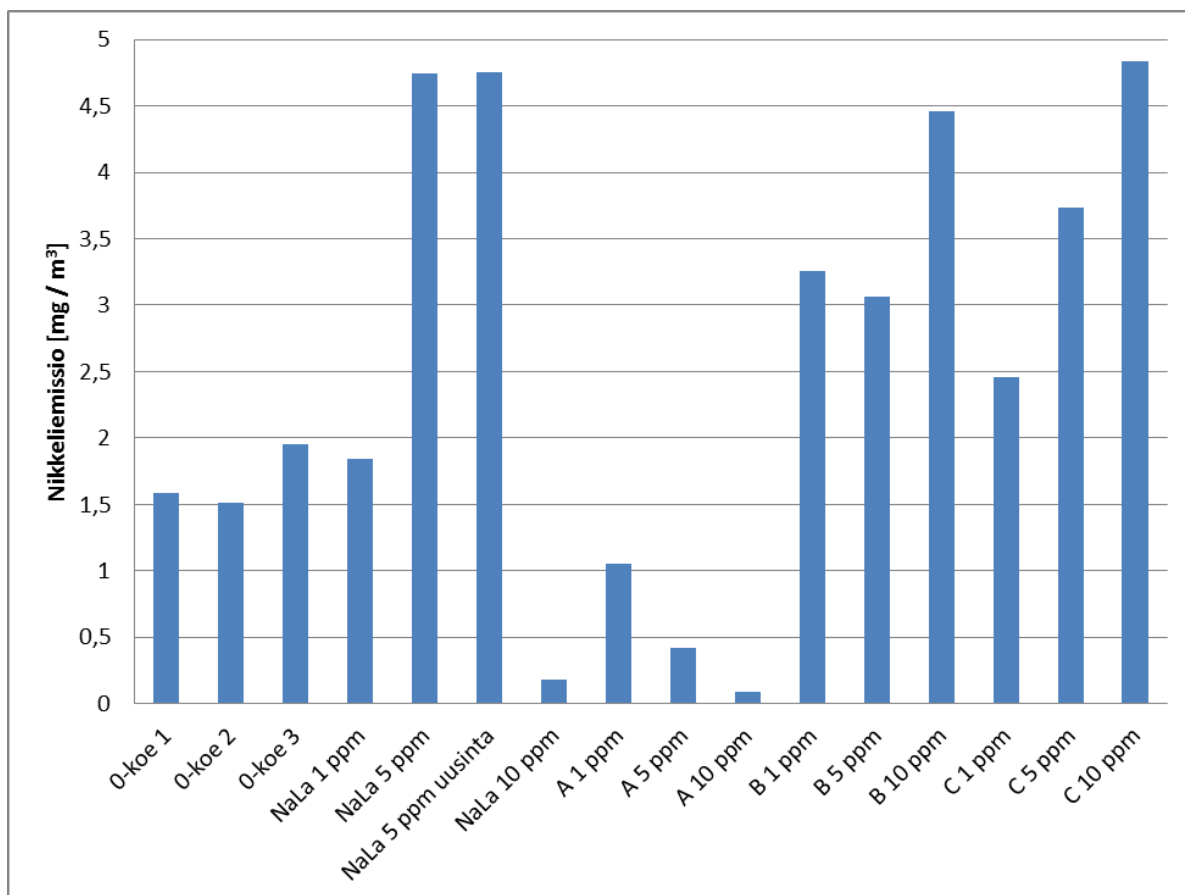


Kuva 40. Aineen C kokeiden katolyyttien lämpötilat ajan funktiona.

Kuvan 40 mukaan katolyyttien lämpötilat ovat olleet hyvin samanlaisia. Tältä kannalta kokeet olivat onnistuneita.

## 9 LOPPUPÄÄTELMÄT

Kuvassa 41 on esitetty jokaisen kokeen nikkeliemissiot keskiarvona.



Kuva 41. Kokeiden keskiarvoiset nikkeliemissiot.

Kuvan 41 perusteella voidaan sanoa, että ylivoimaisesti parhaiten toiminut lisäaine oli natriumlauryylisulfaatti pitoisuudella 10 ppm. Aineen A kokeissa on myös alhaiset nikkeliemissiot, mutta 5 ppm:n ja 10 ppm:n annostelulla katodit hajoilivat (kappale 8.3.1). Täten niiden tulokset täytyy sivuuttaa.

NaLa-kokeissa olivat myös parhaimmanlaatuiset katodit, kuten kappaleessa 8.2.2 todettiin. Tämän lisäksi NaLa alentaa eniten kennojännitettä, minkä takia nikkeliä voidaan valmistaa hieman alhaisemmalla sähköteholla. Keskimääräisen kennojännitteen ja katodien painon perusteella (liite 3) voidaan laskea, kuinka monta kilowattituntia sähköä tarvitaan per kilogramma katodille pelkistynyttä nikkeliä. Tulokset ovat kuvassa 42.





Kuva 42. Sähköntarve kilogrammaa nikkeliä kohden.

Kuvan 42 mukaan 10 ppm:n NaLa annostelu olisi kaikkein kustannustehokkain tapa valmistaa nikkeliä.

Spekuloitavaksi jää, olivatko kaikkien apuaineiden annostelut tarpeeksi suuria. NaLan tapauksessa 10 ppm:n pitoisuus oli selkeästi riittävä. Aineen B ja C tapauksessa on mahdollista esimerkiksi NaLan tapainen paraabelimainen emissioikäyrä, jossa on selkeä kriittinen piste (NaLalla 5 ppm), jonka jälkeen pitoisuuden kasvu alkaa laskea emissiota. Kenties pitoisuudella 20 ppm emissiot olisivat jo vähentyneet? Toisaalta, jos apuainetta tarvitaan iso pitoisuus, sen käyttäminen varsinkin halpaan NaLaan verrattuna on kallista.

Edellä mainitulla NaLan kriittisellä pisteellä on myös kokeen perusteella huomattava vaikutus itse tuotantoon. Jos NaLaa annostellaan tuotannossa katolyttin joukkoon liian vähän, se voi lisätä nikkeliemissiota radikaalisti. Täten annosteluun kannattaa kiinnittää erityistä huomiota.

Vaikka NaLa osoittautui kokeissa parhaaksi aineeksi, se ei kuitenkaan muuta sitä tosiasiaa, että elektrolyysihallin ilmassa on edelleen liian paljon nikkeliä (kappale 6.3). Tulevaisuudessa olisikin mielenkiintoista kokeilla mm. tässä työssä useasti mainitun FC-1100 –apuaineen kykyä vähentää nikkeliemissiota samalla koelaitteistolla. Myös jonkinlaisia NaLan tai muiden vaahdonmuodostajien ja FC-1100 –tapaisten aineiden sekoituksia voisi kokeilla. Pystyisivätkö ne yhdessä vähentämään enemmän päästöjä, kuin yksin? Tällöin liuoksessa olisi kaksi eri päästöjenvähentämismekanismia: altaan päällä oleva vaahto ja myös oletettavasti kuplat hajoaisivat rauhallisemmin.

## LÄHTEET

1. MMC Norilsk Nickel, yleistä, <http://www.nornik.fi/fi/yritys/mmc-norilsk-nickel/>, viitattu 3.10.2016
2. Norilsk Nickel Harjavalta Oy, tuotantoprosessi, <http://www.nornik.fi/fi/nikkeli/valmistus/tuotantoprosessi/> viitattu 4.10.2016
3. Norilsk Nickel Harjavalta Oy, raaka-aineet, <http://www.nornik.fi/fi/nikkeli/valmistus/raaka-aineet/> viitattu 4.10.2016
4. Norilsk Nickel Harjavalta Oy, tuotteet, <http://www.nornik.fi/fi/nikkeli/tuotteet/> viitattu 5.10.2016
5. Vastamäki M. 2015. Pinnoitettujen titaaniverkkoanodien testaus nikkielektrolyysissä. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.
6. Standardipotentiaalitaulukko <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/Hbase/tables/electpot.html#c1> viitattu 6.10.2016
7. Kuva elektrolyysikennosta. Mäkynen S. 2012. Seleenin rajapitoisuuden määrittäminen nikkielektrolyysissä. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö. Sivu 8.

8. Faradayn laki <http://www.sciencehq.com/chemistry/faradays-law-electrolysis.html> viitattu 13.10.2016
9. [http://researchonline.jcu.edu.au/27530/1/27530\\_AIShakarji\\_2012\\_thesis.pdf](http://researchonline.jcu.edu.au/27530/1/27530_AIShakarji_2012_thesis.pdf) Al Shakarji, R. (2012). Mechanisms of acid mist formation in electrowinning. PhD thesis, James Cook University, Australia.
10. [http://researchonline.jcu.edu.au/3083/1/3083\\_Liow\\_et\\_al...2007.pdf](http://researchonline.jcu.edu.au/3083/1/3083_Liow_et_al...2007.pdf), viitattu 13.10.2016
11. <https://www.google.com/patents/WO1994012696A1?cl=en&hl=fi>, viitattu 14.10.2016
12. Pintajännitys <https://koppa.jyu.fi/avoimet/kemia/ako/Pintajannitys>, viitattu 14.10.2016
13. NNH:n työhygieniaohe (Intranet)
14. NNH:n tutkimustuloksia apuaineiden vaikutuksesta nikkeliemissioon (2002)
15. Natriumlauryylisulfaatti <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3423265> viitattu 14.2.2017
16. NaLa käyttöturvallisuustiedote  
<http://kayttoturvallisuustiedotteet.tamro.fi/webktt/frmPDF.aspx?ld=104536>
17. Aine A käyttöturvallisuustiedote
18. Aine B käyttöturvallisuustiedote (tiedonanto 20.10.2016)
19. Aine C tiedonanto 20.10.2016

## ICP-ANALYYSIT

Katolyytin koostumus 28.10.2016:

Katolyytin koostumus (28.10.2016)										
Ca	Co	IROrg	K	Mg	Na	NH4	Ni	S	Si	pH
mg/L	mg/L	ppm	mg/L	mg/L	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L	
27,485	10,65	0,11	12,159	21,915	1972,59	2,3	121434	65867,8	36,591	5,37

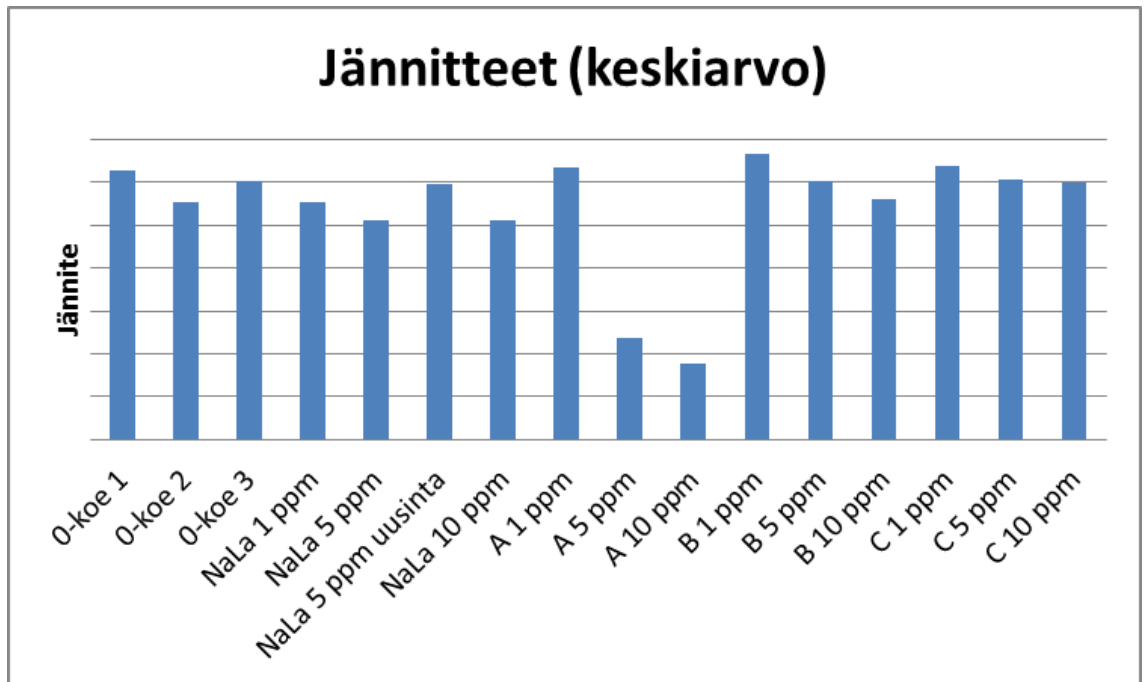
Anolyyttien koostumus

	Ca	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	H2SO4	Hg	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Si
Näyte	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
0-Koe 1, Anolyytti	31,246	0	7,325	0,146	0	0	39,4	117,126	12,793	27,514	0	2342,22	114963	0	78035,1	36,074
0-Koe 2, Anolyytti	32,55	0	6,64	0,299	0	0	52,3	88,329	13,278	28,878	0	2395,54	114457	0	82303,8	37,13
0-koe 3, anolyytti	33,452	0	7,649	0	2,395	0,663	38,2	-1	12,879	26,124	0	2204,63	113448	0	73549,6	49,481
Koe1 NaLa1ppm, Anolyytti	35,247	0	7,027	0,181	0	0	38,8	0	12,668	27,437	0,014	2304	113015	0	75524,7	29,044
Koe2 NaLa5ppm, Anolyytti	27,511	0	4,999	0,47	0	0,17	50,5	0	10,871	21,849	0	1914,04	83713	0	62234,6	25,175
NaLa5ppm uusinta, anolyytti	36,993	0	7,719	0	0	0	39,4		12,395	27,594	0,065	2215,47	110727	0	72772,2	39,423
Koe3 NaLa10ppm, Anolyytti	30,992	0	6,488	0,55	0	0,79	44	0	12,399	25,4	0,036	2147,75	100837	0	73090,9	28,04
Koe4 A 1ppm, Anolyytti	34,085	0	6,882	0	0	0	37,5	-1	12,642	28,189	0	2221,82	109956	0	72779,1	32,609
Koe5 A 5ppm, Anolyytti	35,348	0	9,915	0	0	0	12,6	-1	13,741	28,668	0	2348,97	128500	0	74190,1	33,752
Koe6 A 10ppm, Anolyytti	33,406	0	12,533	0	0,171	0	6,6	-1	13,227	26,756	0	2208,97	129858	0,783	74943,3	38,432
Koe7 B 1ppm, Anolyytti	33,805	132,352	6,594	0	0	0	37	-1	12,792	27,581	0	2310,51	112665	0	72761,7	37,117
Koe8 B 5ppm, Anolyytti	32,159	0	7,017	0	0	0	37	0	13,233	27,187	0	2347,42	111294	0	73289,5	33,432
Koe9 B 10ppm, Anolyytti	33,69	0	7,552	0	0	0	37,5	0	12,643	26,949	0	2187,05	111755	0	72816,7	35,543
Koe10 C 1ppm, Anolyytti	34,972	0	7,676	0	0	0	39	-1	12,779	27,603	0	2188,54	112090	0	74182	35,315
Koe11 C 5ppm, Anolyytti	34,666	0	7,547	0	0	0	37,7	-1	13,039	27,261	0	2407,54	112153	0	75884	30,858
Koe12 C 10ppm, Anolyytti	34,198	0	7,923	0	0	0	39	-1	13,13	28,345	0	2348,45	116005	0	79274,5	48,413
Katolyytti 28.10.2016	27,485		10,65						12,159	21,915		1972,59	121434		65867,8	36,591

## Näytekaasujen koostumus

Näyte	Al mg/L	Ca mg/L	Cl mg/L	Co mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	S mg/L	Si mg/L	Zn mg/L
0-Koe 1, kaasu1	0,009	0,157	0,253	0,011	0,095	0,01	0,043	0,017	0,001	2,138	0,866	0	1,779	0,297	0,013
0-Koe 1, kaasu2	0,011	0,065	0,276	0,014	0,035	0,011	0	0,007	0,001	1,954	1,693	0	2,295	0,275	0,013
0-Koe 2, kaasu1	0,008	0,032	0	0	0,029	0,009	0	0,005	0	1,808	1,142	0	1,83	0,445	0,007
0-Koe 2, kaasu2	0,008	0,027	0	0	0,027	0,011	0	0,004	0	1,609	1,265	0	1,786	0,271	0,009
0-koe 3, kaasu1	0	0,029	0	0	0	0,002	0	0,003	0	0	1,292	0	0,761	0,305	0,009
0-koe 3, kaasu2	0	0,024	0	0	0	0,002	0	0,001	0	0	1,555	0	0,948	0,283	0,011
Koe1 NaLa1ppm, kaasu1	0,005	0,025	0	0,002	0,011	0,006	0	0,005	0	0,112	1,6	0	1,11	0,287	0,008
Koe1 NaLa1ppm, kaasu2	0,005	0,035	0	0,006	0,005	0,006	0	0,003	0	0,076	1,319	0	0,936	0,222	0,015
Koe2 NaLa5ppm, kaasu1	0,006	0,043	0	0	0,008	0,009	0	0,009	0	0,326	3,195	0	2,402	0,452	0,015
Koe2 NaLa5ppm, kaasu2	0,003	0,056	0	0	0,002	0,003	0	0,004	0	0,277	4,045	0	2,879	0,175	0,019
NaLa5ppm uusinta, kaasu1	0	0,013	0	0	0	0	0	0,003	0	0,337	3,949	0	2,696	0,363	0,025
NaLa5ppm uusinta, kaasu2	0	0,036	0	0	0,006	0,006	0	0,004	0	0,32	3,505	0	2,412	0,22	0,022
Koe3 NaLa10ppm, kaasu1	0	0,031	0	0	0,014	0,007	0,026	0,005	0	0,154	0,062	0	0,064	0,447	0,002
Koe3 NaLa10ppm, kaasu2	0,007	0,073	0	0,004	0	0,024	0,028	0,005	0,001	0,14	0,211	0,006	0,154	0,21	0,007
Koe4 A 1ppm, kaasu1	0,004	0,032	0	0	0,003	0,003	0	0,006	0	1,067	0,81	0	0,898	0,224	0,005
Koe4 A 1ppm, kaasu2	0,007	0,083	0	0	0,004	0,007	0	0,005	0	0,747	0,884	0	0,827	0,178	0,009
Koe5 A 5ppm, kaasu1	0,006	0,042	0,442	0,002	0,043	0,037	0	0,005	0	0,335	0,396	0	0,339	0,261	0,005
Koe5 A 5ppm, kaasu2	0,005	0,034	0,392	0	0,021	0,061	0	0,003	0	0,229	0,285	0	0,203	0,179	0,004
Koe6 A 10ppm, kaasu1	0,002	0,02	0	0	0,002	0,011	0	0,004	0	0,095	0,087	0	0,052	0,255	0,002
Koe6 A 10ppm, kaasu2	0,002	0,048	0,747	0	0,001	0,006	0	0,003	0	0,108	0,058	0	0,05	0,141	0,003
Koe7 B 1ppm, kaasu1	0,003	0,014	0	0	0,002	0,003	0	0,004	0	0,007	2,034	0	1,36	0,128	0,01
Koe7 B 1ppm, kaasu2	0,001	0,009	0	0	0,002	0,002	0	0,002	0	0,042	1,988	0	1,301	0,108	0,014
Koe8 B 5ppm, kaasu1	0,001	0,001	0	0	0,002	0,002	0	0,003	0	0	2,438	0	1,727	0,353	0,013
Koe8 B 5ppm, kaasu2	0,002	0,034	0	0	0,002	0,004	0	0,003	0	0	2,575	0	1,789	0,309	0,017
Koe9 B 10ppm, kaasu1	0,001	0,001	0	0	0,001	0	0	0,003	0	2,43	3,678	0	4,023	0,435	0,019
Koe9 B 10ppm, kaasu2	0,001	0,002	0	0	0,002	0,001	0,047	0,002	0	2,544	3,507	0	4,033	0,32	0,019
Koe10 C 1ppm, kaasu1	0,001	0,147	0	0	0,003	0,001	0	0,006	0	1,619	2	0	2,178	0,206	0,025
Koe10 C 1ppm, kaasu2	0,002	0,027	0	0	0,002	0,002	0	0,003	0	0,894	1,886	0	1,697	0,159	0,013
Koe11 C 5ppm, kaasu1	0,002	0,027	0	0	0,003	0,001	0	0,003	0	2,765	2,851	0	3,486	0,321	0,016
Koe11 C 5ppm, kaasu2	0,003	0,04	0	0	0,003	0,002	0	0,003	0	2,399	2,923	0	3,319	0,276	0,021
Koe12 C 10ppm, kaasu1	0,001	0,029	0	0	0,002	0	0	0,003	0	0,793	3,781	0	2,793	0,336	0,024
Koe12 C 10ppm, kaasu2	0,002	0,047	0,266	0	0,002	0,002	0	0,003	0	0,778	3,548	0	2,783	0,245	0,02

## AUTOMAATTISET MITTAUKSET AJON AIKANA



Tarkat jännitteen arvot ovat luottamuksellisia, mutta niiden keskihajonta on 0.09.

Keskihajonta on laskettu ilman aineen A 5- ja 10 ppm:n tuloksia.

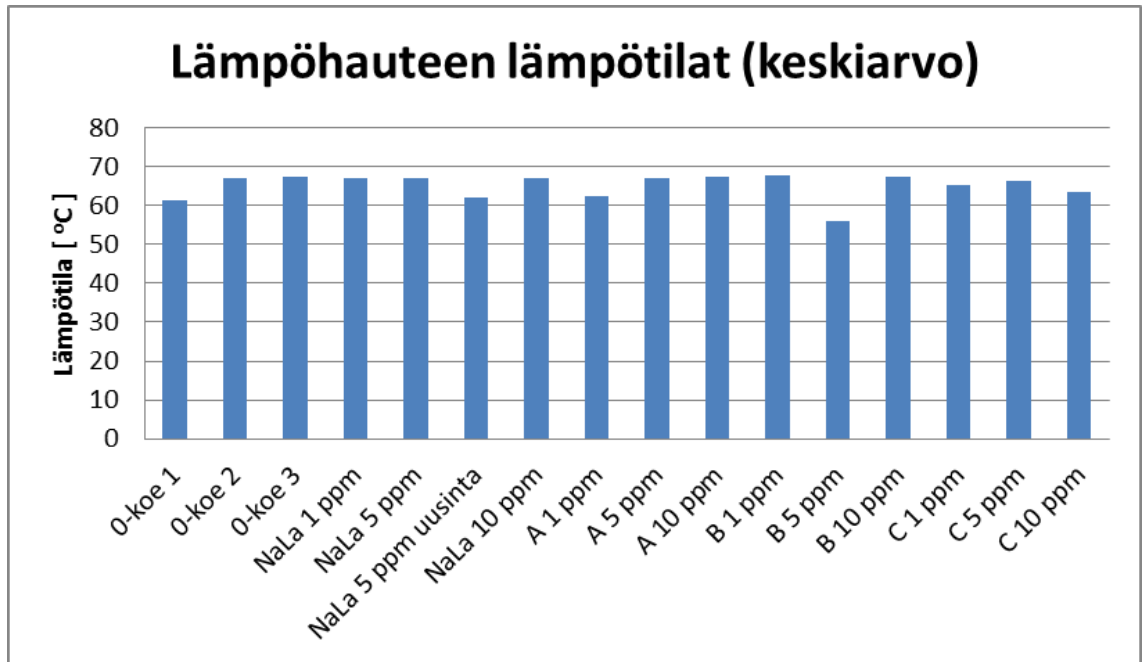


Koe	Katolyytin lämpötila °C (KA)
0-koe 1	56,8
0-koe 2	55,9
0-koe 3	56,9
NaLa 1 ppm	57,3
NaLa 5 ppm	58,1
NaLa 5 ppm uusinta	56,9
NaLa 10 ppm	60,9
A 1 ppm	52,4
A 5 ppm	57,0
A 10 ppm	57,5
B 1 ppm	57,9
B 5 ppm	55,9
B 10 ppm	56,3
C 1 ppm	57,7
C 5 ppm	57,9
C 10 ppm	58,3
Keskihajonta	1,7

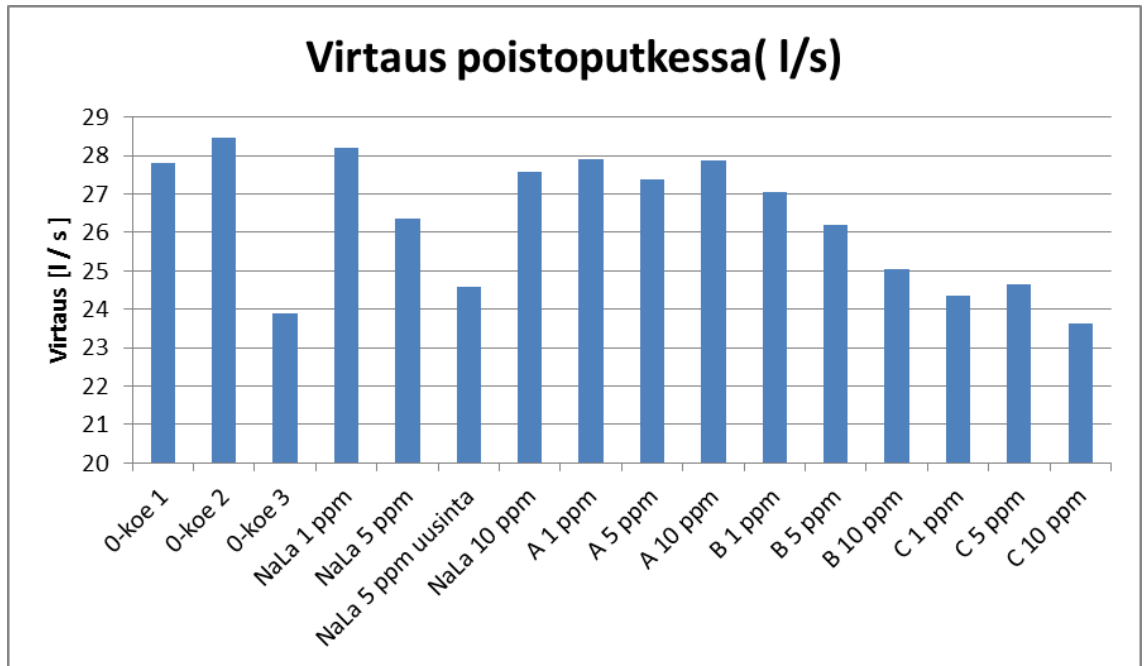


Koe	Analyytin lämpötila °C (KA)
0-koe 1	25,7
0-koe 2	28,4
0-koe 3	30,3
NaLa 1 ppm	26,9
NaLa 5 ppm	24,7
NaLa 5 ppm uusinta	28,6
NaLa 10 ppm	27,0
A 1 ppm	27,0
A 5 ppm	28,1
A 10 ppm	29,3
B 1 ppm	28,5
B 5 ppm	27,9
B 10 ppm	24,0
C 1 ppm	26,8
C 5 ppm	29,3
C 10 ppm	26,1
Keskihajonta	1,7





Koe	Lämpöhauteen lämpötila °C (KA)
0-koe 1	61,5
0-koe 2	67,0
0-koe 3	67,3
NaLa 1 ppm	67,1
NaLa 5 ppm	67,2
NaLa 5 ppm uusinta	62,0
NaLa 10 ppm	67,1
A 1 ppm	62,3
A 5 ppm	66,9
A 10 ppm	67,4
B 1 ppm	67,7
B 5 ppm	55,9
B 10 ppm	67,4
C 1 ppm	65,3
C 5 ppm	66,2
C 10 ppm	63,3
Keskihajonta	3,3

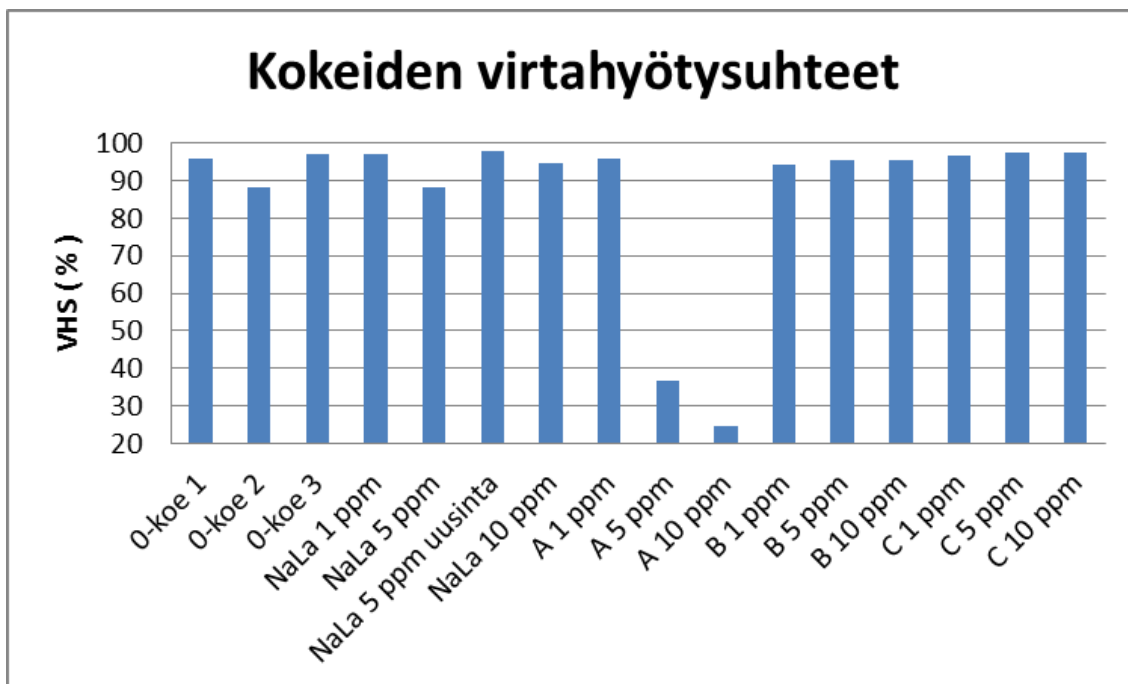


Koe	Virtaus poistoputkessa (l/s)
0-koe 1	27,8
0-koe 2	28,5
0-koe 3	23,9
NaLa 1 ppm	28,2
NaLa 5 ppm	26,4
NaLa 5 ppm uusinta	24,6
NaLa 10 ppm	27,6
A 1 ppm	27,9
A 5 ppm	27,4
A 10 ppm	27,9
B 1 ppm	27,0
B 5 ppm	26,2
B 10 ppm	25,0
C 1 ppm	24,4
C 5 ppm	24,6
C 10 ppm	23,6
keskihajonta	1,7

## MUITA KOETULOKSIA



Koe	Syöttömäärä ml/h
0-koe 1	438
0-koe 2	457
0-koe 3	476
NaLa 1 ppm	508
NaLa 5 ppm	444
NaLa 5 ppm uusinta	467
NaLa 10 ppm	470
A 1 ppm	486
A 5 ppm	508
A 10 ppm	486
B 1 ppm	476
B 5 ppm	486
B 10 ppm	467
C 1 ppm	476
C 5 ppm	508
C 10 ppm	492
Keskihajonta	21



Koe	Virtahyötysuhde %
0-koe 1	95,8
0-koe 2	88,1
0-koe 3	97,1
NaLa 1 ppm	97,2
NaLa 5 ppm	88,0
NaLa 5 ppm uusinta	97,8
NaLa 10 ppm	94,7
A 1 ppm	96,0
A 5 ppm	36,5
A 10 ppm	24,6
B 1 ppm	94,3
B 5 ppm	95,6
B 10 ppm	95,3
C 1 ppm	96,7
C 5 ppm	97,6
C 10 ppm	97,6

Virtahyötysuhteet saadaan laskettua Faradayn lain avulla:  $m = \frac{I \times t \times M}{96500 \times z}$ . (kaava 2)

$m$  = teoreettinen nikkelifaatio

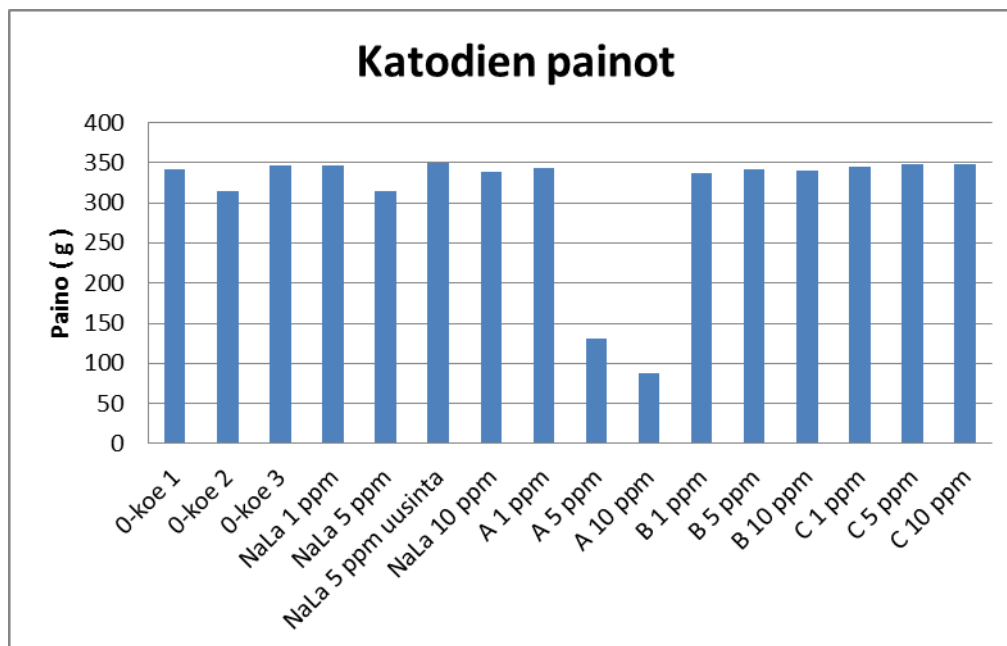
$I$  = sähkövirta (kokeissa 14,5 A)

$t$  = ajoaika (22,5 h = 81000 s)

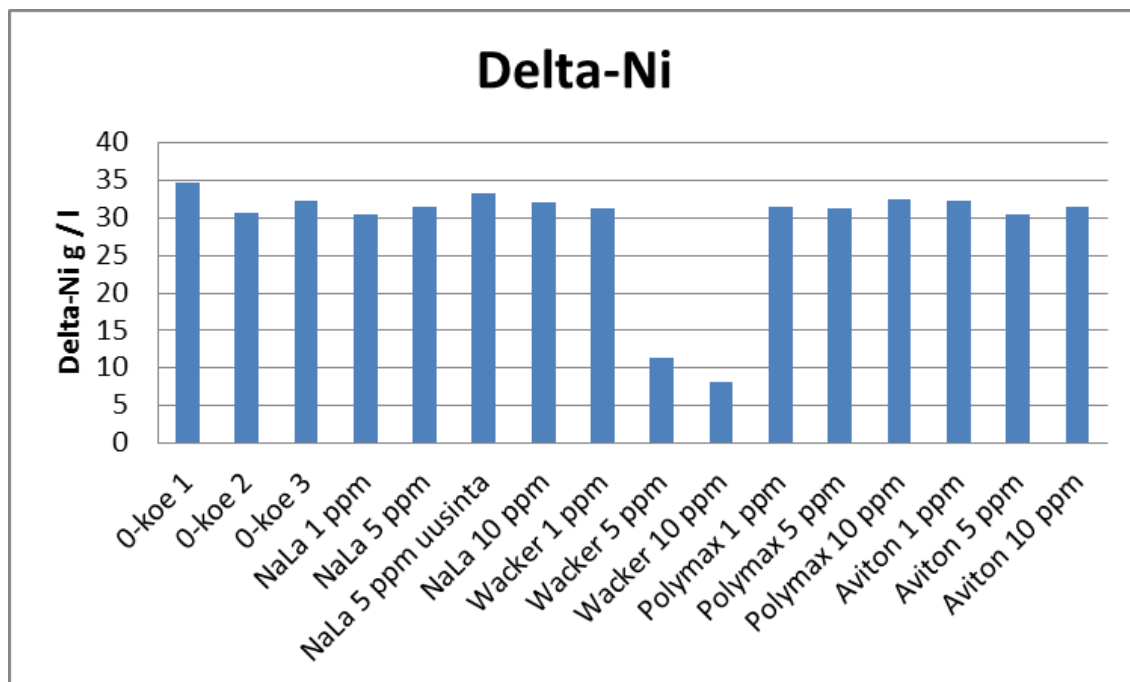
$M$  = nikkelin moolimassa (58,7 g/mol)

$z = 2$

Sijoittamalla luvut kaavaan saadaan teoreettiseksi nikkelifaatioksi 357,2 g. Virtahyötysuhde (%) saadaan jakamalla kokeen nikkelifaatio teoreettisella faatiolla ja kertomalla tulos 100:lla. Esim. 0-kokeen faatio:  $(342,1 \text{ g} / 357,2 \text{ g}) \cdot 100 = 95,8 \%$ .



Koe	Katodien paino g
0-koe 1	342,1
0-koe 2	314,7
0-koe 3	346,7
NaLa 1 ppm	347,2
NaLa 5 ppm	314,4
NaLa 5 ppm uusinta	349,4
NaLa 10 ppm	338,4
A 1 ppm	343
A 5 ppm	130,5
A 10 ppm	87,9
B 1 ppm	337
B 5 ppm	341,5
B 10 ppm	340,3
C 1 ppm	345,4
C 5 ppm	348,8
C 10 ppm	348,8



Koe	delta-nikkeli g/l
0-koe 1	34,7
0-koe 2	30,6
0-koe 3	32,4
NaLa 1 ppm	30,4
NaLa 5 ppm	31,5
NaLa 5 ppm uusinta	33,3
NaLa 10 ppm	32,0
A 1 ppm	31,4
A 5 ppm	11,4
A 10 ppm	8,0
B 1 ppm	31,5
B 5 ppm	31,2
B 10 ppm	32,4
C 1 ppm	32,3
C 5 ppm	30,5
C 10 ppm	31,5

Delta-nikkeli on laskettu jakamalla kokeen katodien massa (g) syötetyllä katolyttimäärällä (l).

Esim. 0-koe:  $342,1 \text{ g} / (438 \text{ ml/h} * 22,5 \text{ h}) * 1000 = 34,7 \text{ g/l}$ .



Tarkat arvot ovat luottamuksellisia, mutta ne on laskettu seuraavasti:

Ensin selvitetään kokeen sähköteho  $P$  kertomalla kokeen jännitteen keskiarvo kokeen kestoajalla ja sähkövirralla. Esim. 0-koe:  $X * 22,5 \text{ h} * 14,5 \text{ A} = Y$ . Kun sähköteho/1000 jaetaan kokeen katodien painolla/1000, saadaan kWh/ kg Ni –arvot.

Esim. 0-koe:  $(Y / 1000) / (342,1 \text{ g} / 1000) = Z \text{ kWh} / \text{kg Ni}$ .



Näytteenottotietoja. Sondin kärjen halkaisija = 4,1 mm.

	Ni	Näyte	Ni määrä	Ilma	Ni	KA Ni	Ilmavirtaus sondin kohdalla	Pumppaustavoite	Pumpattu määrä	Korjauskerroin	Korjauskerrottu pumpattu määrä	Ero tavoitteeseen
	mg/l	L	mg	m3	mg/m3	mg/m3	m/s	L	L		L	L
0-Koe 1 näyte 1	0,87	0,25	0,22	0,21	1,01		4,0	190,0	210,4	1,017	213,98	23,98
0-Koe 1 näyte 2	1,69	0,25	0,42	0,20	2,16	1,58	4,0	190,0	193,0	1,017	196,28	6,28
0-Koe 2 näyte 1	1,14	0,25	0,29	0,20	1,40		4,2	200,0	200,4	1,017	203,81	3,81
0-Koe 2 näyte 2	1,27	0,25	0,32	0,19	1,63	1,52	4,2	200,0	190,8	1,017	194,04	-5,96
0-koe 3 näyte 1	1,29	0,25	0,32	0,17	1,90		4,0	190,0	167,4	1,017	170,25	-19,75
0-koe 3 näyte 2	1,56	0,25	0,39	0,19	2,01	1,95	4,0	190,0	190,5	1,017	193,74	3,74
NaLa 1 ppm näyte 1	1,60	0,25	0,40	0,19	2,08		4,0	190,0	188,8	1,017	192,01	2,01
NaLa 1 ppm näyte 2	1,32	0,25	0,33	0,20	1,61	1,85	4,0	190,0	201,3	1,017	204,72	14,72
NaLa 5 ppm näyte 1	3,20	0,25	0,80	0,19	4,12		4,2	200,0	190,6	1,017	193,84	-6,16
NaLa 5 ppm näyte 2	4,05	0,25	1,01	0,19	5,37	4,75	4,2	200,0	185,0	1,017	188,15	-11,86
NaLa 5 ppm uusinta näyte 1	3,95	0,25	0,99	0,20	4,88		4,1	195,0	199,0	1,017	202,38	7,38
NaLa 5 ppm uusinta näyte 2	3,51	0,25	0,88	0,19	4,62	4,75	4,1	195,0	186,3	1,017	189,47	-5,53
NaLa 10 ppm näyte 1	0,06	0,25	0,02	0,20	0,08		4,2	200,0	196,5	1,017	199,84	-0,16
NaLa 10 ppm näyte 2	0,21	0,25	0,05	0,19	0,28	0,18	4,2	200,0	186,6	1,017	189,77	-10,23
A 1 ppm näyte 1	0,81	0,25	0,20	0,21	0,96		4,2	200,0	207,4	1,017	210,93	10,93
A 1 ppm näyte 2	0,88	0,25	0,22	0,19	1,15	1,05	4,3	204,0	189,2	1,017	192,42	-11,58
A 5 ppm näyte 1	0,40	0,25	0,10	0,21	0,47		4,3	204,0	206,1	1,017	209,60	5,60
A 5 ppm näyte 2	0,29	0,25	0,07	0,19	0,37	0,42	4,3	204,0	191,6	1,017	194,86	-9,14
A 10 ppm näyte 1	0,09	0,25	0,02	0,21	0,10		4,2	200,0	210,5	1,017	214,08	14,08
A 10 ppm näyte 2	0,06	0,25	0,01	0,20	0,07	0,09	4,3	204,0	195,3	1,017	198,62	-5,38
B 1 ppm näyte 1	2,03	0,25	0,51	0,14	3,58		4,2	200,0	139,6	1,017	141,97	-58,03
B 1 ppm näyte 2	1,99	0,25	0,50	0,17	2,94	3,26	4,3	204,0	166,4	1,017	169,23	-34,77
B 5 ppm näyte 1	2,44	0,25	0,61	0,21	2,86		4,2	200,0	209,4	1,017	212,96	12,96
B 5 ppm näyte 2	2,58	0,25	0,64	0,20	3,26	3,06	4,2	200,0	194,2	1,017	197,50	-2,50
B 10 ppm näyte 1	3,68	0,25	0,92	0,21	4,46		4,1	195,0	202,8	1,017	206,25	11,25
B 10 ppm näyte 2	3,51	0,25	0,88	0,20	4,46	4,46	4,1	195,0	193,1	1,017	196,38	1,38
C 1 ppm näyte 1	2,00	0,25	0,50	0,21	2,44		4,0	190,0	201,6	1,017	205,03	15,03
C 1 ppm näyte 2	1,89	0,25	0,47	0,19	2,48	2,46	4,0	190,0	186,8	1,017	189,98	-0,02
C 5 ppm näyte 1	2,85	0,25	0,71	0,20	3,52		4,2	200,0	198,9	1,017	202,28	2,28
C 5 ppm näyte 2	2,92	0,25	0,73	0,19	3,95	3,74	4,2	200,0	182,0	1,017	185,09	-14,91
C 10 ppm näyte 1	3,78	0,25	0,95	0,18	5,16		4,2	200,0	180,1	1,017	183,16	-16,84
C 10 ppm näyte 2	3,55	0,25	0,89	0,20	4,51	4,84	4,2	200,0	193,3	1,017	196,59	-3,41