

Hannele Havansi

Autoklaavin käyttöönotto

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Insinööri (AMK)
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Insinöörityö
11.9.2011

Tekijä Otsikko	Hannele Havansi Autoklaavin käyttöönotto
Sivumäärä Aika	46 sivua + 9 liitettä 11.9.2011
Tutkinto	insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	ympäristötekniikka
Ohjaajat	lehtori Timo Laitinen tutkija Petri Kobylin
<p>Insinöörityössä otettiin käyttöön Aalto-yliopiston Materiaalitekniikan laitokselle hankittu autoklaavikokonaisuus. Tavoitteena oli saada kokoonpano toimivaksi ja havainnoida laitteistolle tyypillistä käyttäytymistä. Osana käyttöönottoa tehtiin höyrynpainemittauksia laitteiston käytössä esiintyvien haasteiden konkretisoimiseksi ja ratkaisemiseksi.</p> <p>Laitteiston eri osia ja toimintoja testattiin kattavasti. Autoklaavikokoonpanoa täydennettiin höyrynpainemittauksen koejärjestelyyn sopivaksi. Koeajoja tehtiin eri tavoilla sopivan koejärjestelyn löytämiseksi myöhempiä mittauksia varten. Suurimmat haasteet mittauksissa aiheutuivat tehottomasta lämmönsiirrosta, hystereesin esiintymisestä systeemissä, sekoittimen liikkuvuudesta sekä paine- ja lämpötila-antureiden alhaisesta tarkkuudesta. Autoklaaville kirjoitettiin tämän perusteella käyttöohjeet.</p> <p>Höyrynpainemittauksia tehtiin puhtaalle vedelle sekä 1- ja 2-molaalisille natrium- ja nikkelisulfaattivesiliuoksille. Kokeellisesti saatua dataa käytettiin veden osmoottisten kertoimien ja aktiivisuuden laskemiseen. Saatuja tuloksia verrattiin kirjallisuusarvoihin mittausten onnistumisen arvioimiseksi, jolloin vertaaminen toi selkeästi esille ajotavoissa ja laitteistossa esiintyneet ongelmat. Mielekkäitä tuloksia osmoottiselle kertoimelle natriumsulfaattiliuoksissa saatiin 1-molaaliselle liuokselle lämpötiloissa 110 °C ja 160 °C ja 2-molaaliselle liuokselle lämpötila-alueella 100-160 °C. Nikkelisulfaattiliuosten osalta alustavia tuloksia saatiin veden osmoottiselle kertoimelle ja aktiivisuudelle 1-molaaliselle liuokselle lämpötila-alueella 110-170 °C ja 2-molaaliselle liuokselle lämpötila-alueella 110-140 °C.</p> <p>Työn tuloksena autoklaavi otettiin käyttöön, autoklaavilla ajettujen kokeiden perusteella laskettiin osmoottisia kertoimia natrium- ja nikkelisulfaattivesiliuoksille ja annettiin suosituksia tulevien höyrynpainemittauksien tekotavoista autoklaavilla.</p>	
Avainsanat	autoklaavi, höyrynpaine, natriumsulfaatti, nikkelisulfaatti, osmoottinen kerroin

Author Title	Hannele Havansi Commissioning of an autoclave
Number of Pages Date	46 pages + 9 appendices 11 September 2011
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	Environment Technology
Instructors	Timo Laitinen, Senior Lecturer Petri Kobylin, Researcher
<p>The purpose of this Bachelor's thesis project was to commission an autoclave which the Department of Material Science and Engineering at the Aalto University had acquired. The thesis project was conducted to make all parts of the equipment work and to observe its typical behaviour. This was done partly through vapour pressure measurements in order to concretize challenges in the use of the equipment.</p> <p>Various equipment components and features were tested extensively. The equipment was complemented in order to measure vapour pressure. Test runs were made in different ways to find the right experimental procedure for subsequent measurements. The major challenges of the measurements were caused by inefficient heat transfer to the system, occurrence of hysteresis in the system, axial movement of the stirrer as well as the low resolution of the pressure and temperature sensors. User instructions were written for the autoclave on the basis of tests.</p> <p>Vapour pressure of pure water, sodium sulphate solutions and nickel sulphate solutions were measured. Two concentrations were measured for both sulphate solutions: molality 1 and molality 2. Experimentally obtained data was used to calculate osmotic coefficients and activity of water. The results were then compared with literature values in order to evaluate the suitability of the experimental method. This comparison highlighted problems in the method and in the equipment. Meaningful results were obtained for the osmotic coefficients in the sodium sulphate solutions at the temperature of 110 and 160 °C for molality 1 and at the temperature range of 100 to 160 °C for molality 2. Tentative values were determined for the osmotic coefficients and the activity of water in the nickel sulphate solutions at the temperature range of 110 to 170 °C for molality 1 and 110 to 140 °C for molality 2.</p> <p>As a result, the autoclave was commissioned, tentative osmotic coefficients were obtained for water in sodium and nickel sulphate solutions and recommendations were made for subsequent vapour pressure measurements using the autoclave.</p>	
Keywords	autoclave, vapour pressure, sodium sulphate, nickel sulphate, osmotic coefficient

Sisällys

1	Johdanto	1
1.1	Alkutilanne	1
1.2	Työn tavoitteet	1
2	Työhön liittyvä teoria	2
2.1	Höyrynpaine ja aktiivisuus	2
2.2	Kiehuminen	6
2.3	Energian muutokset systeemissä	6
2.4	Sulfaattiliuokset	8
3	Autoklaavin toimintakuntoon saattaminen	11
3.1	Kokoonpano	11
3.2	Toimenpiteet	13
3.3	Haasteet	16
3.3.1	Lämmönsiirto	16
3.3.2	Sekoittimen toiminta	18
3.3.3	Hystereesi	19
3.4	Suosituksot autoklaavin käyttöön	21
4	Käyttönoton testimittaukset	23
4.1	Koejärjestely	23
4.2	Koesarjat	25
4.2.1	Vesijot	26
4.2.2	Natriumsulfaattijot	27
4.2.3	Nikkelisulfaattijot	28
4.3	Tulokset	30
4.3.1	Molaalisuus	30
4.3.2	Vesijot	31
4.3.3	Natriumsulfaattijot	32
4.3.4	Nikkelisulfaattijot	35
4.3.5	Mittausepävarmuus	37
4.4	Suosituksot höyrynpainemittausten koejärjestelylle	39
4.4.1	Ajotapamuutokset	39
4.4.2	Laitteistovaatimukset	40
5	Yhteenveto ja johtopäätökset	42

Liitteet

Liite 1. Puhtaan veden höyrynpainearvojen vertailu mitattuihin arvoihin

Liite 2. Natriumsulfaattiliuosten (22.2.2011 ja 24.2.2011) höyrynpaine verrattuna puhtaan veden höyrynpaineeseen

Liite 3. Nikkelisulfaattiliuosten höyrynpaine verrattuna puhtaan veden höyrynpaineeseen

Liite 4. Puhtaan veden ja natriumsulfaattiliuosten höyrynpaineen erot

Liite 5. Osmoottiset kertoimet ja veden aktiivisuudet 1-molaalisessa natriumsulfaattiliuoksessa

Liite 6. Osmoottiset kertoimet ja veden aktiivisuudet 2-molaalisessa natriumsulfaattiliuoksessa

Liite 7. Osmoottiset kertoimet ja veden aktiivisuudet nikkelisulfaattiliuoksissa

Liite 8. Käyttöohjeen sisällys

Liite 9. 13.4.2011 ajetun 1-molaalisen natriumsulfaattiliuoskokeen graafi bls2-ohjelmasta tulostettuna

1 Johdanto

1.1 Alkutilanne

Aalto-yliopiston Materiaalitekniikan laitokselle oli hankittu autoklaavikokonaisuus. Kokoonpanoon kuuluu kaksi reaktoria, kaksi termostaattia, sykloni sekoittimiseen, erilaisia instrumentteja ja ohjausyksiköitä sekä mittausdatan tallennusohjelmisto.

Lasireaktori on Metallurgisten prosessien termodynamiikan ja mallinnuksen tutkimusryhmän käyttöön, ja sitä on tarkoitus käyttää liuosten höyrynpainemittauksiin. Titaani-reaktori on Korroosion ja materiaalikemian tutkimusryhmän käyttöön, ja sitä on tarkoitus käyttää metallisakkojen paineliuotukseen.

Tehtäväksi annettiin autoklaavikokonaisuuden käyttöönotto. Käyttöönotto alkoi tammi-kuussa 2011.

1.2 Työn tavoitteet

Työn tavoitteena oli ennen kaikkea saada hankittu laitekoonpano toimivaksi kummallekin reaktorille ja havainnoida laitteistolle tyypillistä käyttäytymistä. Tämän perusteella autoklaaville oli tehtävä käyttöohjeet.

Osana käyttöönottoa tehtiin myös höyrynpainemittauksia sulfaattivesiliuoksille. Testimittausten ensisijainen tarkoitus oli, että ne edesauttoivat laitteiston käytössä esiintuvien haasteiden konkretisointia ja ratkaisua. Lisäksi mittausten tavoitteena oli natriumsulfaatin osalta verrata saatuja tuloksia kirjallisuusarvoihin mittausten onnistumisen arvioimiseksi. Nikkelisulfaatin osalta tavoitteena oli myös saada alustavia tuloksia laajemmalla alueella kuin mitä kirjallisuudesta oli löydettävissä.

2 Työhön liittyvä teoria

Liuosten termodynamiikassa verrataan aineiden käyttäytymistä samoihin aineisiin niiden ollessa puhtaina sovitussa standarditilassa [12, s. 77]. Liuottimen standarditila on puhdas nestemäinen aine liuoksen lämpötilassa ja paineessa. Tässä opinnäytetyössä liuottimena oli vesi.

Vesi on tärkein liuotin maailmassa. Epäorgaanisten suolojen vesiliuosten termodynaaminen analyysi tuottaa arvokasta tietoa monille teollisille prosesseille kuten suolojen saostaminen, väkevöinti, laimennus ja sekoitus.

Tässä työssä autoklaavia käytettiin höyrynpainemittauksiin eri lämpötiloissa ja erilaisilla liuoksilla. Autoklaavia lämmitettiin ja nestettä sekoitettiin, mikä johti energian muutokseen systeemissä. Mittauksia varten neste vietiin kiehumispisteeseen. Saatuja mittaus tuloksia verrattiin kirjallisuusarvoihin natrium- ja nikkelisulfaattiliuoksille.

2.1 Höyrynpaine ja aktiivisuus

Jokaisen aineen atomit tai molekyylit ovat jatkuvassa liikkeessä. Tämä liike on sitä voimakkaampaa, mitä korkeampi lämpötila on kyseessä. Liike ilmenee aineen höyrynpaineena. Kiinteän tai nestemäisen aineen pinnasta irtautuu jatkuvasti atomeja tai molekyyleja ympäröivään kaasufaasiin. Kun liike tapahtuu suljetussa tilassa, vähitellen saavutetaan tasapainotilanne, jossa pinnasta irtautuu yhtä paljon hiukkasia kuin mitä siihen tiivistyy. Tasapainossa höyryn sanotaan olevan kyllästettyä kyseisessä lämpötilassa. Puhtaan aineen höyrynpaine on vakio vakiolämpötilassa, ja jokaisella aineella on oma höyrynpainekäyränsä. Aineen kiehumispisteessä aineen höyrynpaine on sama kuin systeemissä vallitseva paine. [22, s. 77]

Höyrynpaine kuvaa myös aineen taipumusta suurempaan entropiaan. Puhtaan nesteen entropia johtuu nesteen molekyylien epäjärjestyksestä. Höyrystymällä entropia kasvaa, koska kaasufaasissa molekyylien epäjärjestys on suurempi. Liuoksessa nestefaasin entropia on molekyylien suuremman epäjärjestyksen takia suurempi kuin puhtaalla nesteellä, joten höyrystymistäipumus pienenee. Liuoksen höyrynpaine on siis alempi kuin puhtaan aineen, ja tämä johtaa korkeampaan kiehumispisteeseen. [1, s. 223]

Aineen aktiivisuudella pyritään kuvaamaan aineen kykyä tai mahdollisuutta ottaa osaa reaktioihin. Jokaisen puhtaan aineen aktiivisuus on 1. Kun aineet ovat liuenneet eri faaseihin, ne eivät enää esiinny puhtaina. Aktiivisuus ottaa huomioon liunneen aineen alentuneen reaktiokyvyn puhtaaseen aineeseen verrattuna. Aktiivisuus riippuu aineen pitoisuudesta liuoksessa, liuoksen lämpötilasta sekä aineen ja liuottimen rakenteellisista ominaisuuksista ja niiden välisestä kemiallisesta vuorovaikutuksesta. [22, s. 32 ja 77-78; 12, s. 49]

Liuoksessa aineen aktiivisuus a on esitettävissä muodossa:

$$a_i = \frac{p_{i,vap}}{p_{i,vap}^*} \quad (1)$$

$p_{i,vap}$ = komponentin höyrynpaine liuoksessa

$p_{i,vap}^*$ = komponentin höyrynpaine puhtaana aineena

Liuottimen aktiivisuus voidaan kokeellisesti määrittää mittaamalla liuoksen höyrynpaine ja käyttämällä ylläolevaa kaavaa. [1, s. 230]

Raoultin laki: Ideaaliliuoksessa olevan aineen höyrynpaineen suhde puhtaan aineen höyrynpaineeseen on yhtä suuri kuin sen mooliosuus liuoksessa.

$$p_{i,vap} = p_{i,vap}^* X_i \quad (2)$$

$p_{i,vap}$ = komponentin höyrynpaine

$p_{i,vap}^*$ = komponentin höyrynpaine puhtaana aineena

X_i = komponentin mooliosuus nestefaasissa

Ideaaliliuoksessa sekoituksen entalpia on nolla. Pienessä ja kohtalaisessa paineessa kaasufaasissa olevat systeemit noudattavat hyvin tätä mallia. Hyvin harvat nestefaasisysteemien kaikki komponentit käyttäytyvät kuin ideaaliliuokset. Vain hyvin samantyyppisistä yhdisteistä (esim. isomeerit) koostuvien liuosten on havaittu vastaavan ideaaliliuosmallia nestefaasissa. [16, s. 261] Kuitenkin liuoksen laimetessa muidenkin liuottimien käytös lähenee ideaaliliuosta. Tällöin liuotin on hyvin vastaavassa systeemissä, kuin jos se esiintyisi puhtaana aineena. [1, s. 218] Kun ideaaliliuoksen neste- ja höyryfaasi ovat tasapainossa, pätee

$$p Y_i = p_{i,vap}^* X_i \quad (3)$$

p = systeemin paine

y_i = komponentin mooliosuus kaasufaasissa

$p_{i,vap}^*$ = komponentin höyrynpaine puhtaana aineena

x_i = komponentin mooliosuus nestefaasissa

Reaaliliuosten osalta käytössä on aktiivisuuskerroin. Aktiivisuuskerroin γ antaa käsityksen, mihin suuntaan ja kuinka paljon reaaliliuoksen aktiivisuus eroaa Raoultin laista:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (4)$$

Aktiivisuuskerroin pitää määrittää kokeellisesti. Nestemäisille aineille tämä tulee tehdä siten, että nestefaasi ja höyryfaasi ovat tasapainossa. [16, s. 275] Positiivinen poikkeama kertoo, että liuoksen syntyminen on endoterminen ja negatiivisen poikkeaman tapauksessa liuoksen synty on eksoterminen [22, s. 80]. Nestefaasissa olevan aineen aktiivisuuskerroin ei korreloi voimakkaasti paineen kanssa [16, s. 271].

$$p_i = p y_i = p_{i,vap}^* \gamma_i x_i \quad (5)$$

p_i = komponentin osapaine kaasufaasissa

Kun kyseessä on hyvin laimea liuos, liuenneen aineen käytös on hyvin erilaista kuin puhtaana aineena, koska se on liuottimen ympäröimä. Tällöin pätee Henryn laki eikä Raoultin laki liuenneen aineen osalta. Henryn lain mukaan liuenneen aineen höyrynpaine kasvaa suoraan verrannollisesti sen pitoisuuteen äärimmäisen laimeassa liuoksessa.

$$p_{i,vap} = k_H x_i \quad (6)$$

k_H = Henryn vakio, riippuu lämpötilasta (atm/torr/bar)

x_i = liuenneen komponentin mooliosuus [1, s. 218-219]

Kun kaasun liuokoisuus on alhainen (vain muutamia prosentteja moolista), voidaan olettaa Henryn lain pätevän liuenneelle kaasulle. Henryn vakiot on kokeellisesti määritetty. Vakion k_H arvo on typelle $6,51 \times 10^7$ torr ja hapelle $3,30 \times 10^7$ torr 298 K (noin 25 °C) lämpötilassa olevalle vedelle [1, s. 220].

Veden aktiivisuutta määritetään yleisesti osmoottisen kertoimen avulla. Osmoottinen kerroin ϕ kuvaa liuottimen käytöksen eroavuutta ideaaliseen liuokseen Raoultin lakiin verrattuna [11].

$$\varphi = \frac{1000 \ln\left(\frac{p_{vap}^*}{p}\right)}{vmM} \quad (7)$$

p_{vap}^* = liuottimen höyrynpaine puhtaana aineena

p = systeemin paine

v = yhden molekyylin täydellisen ionisoitumisen ionimäärä

m = molaalisuus (mol/kg liuotin)

M = liuottimen moolimassa (g/mol)

Yllä oleva kaava osmoottisen kertoimen laskentaan on yksinkertaistettu, koska siinä ei ole huomioitu höyryn poikkeavuutta ideaalikaasusta eikä nesteen puristuvuutta höyrynpaineen kasvaessa [3]. Nämä voitiin jättää tässä opinnäytetyössä huomioimatta, koska painetta ei nostettu lasireaktorissa yli 10 bar:n tason.

Kaikki tässä opinnäytetyössä lasketut osmoottiset kertoimet on laskettu vedelle.

Kun mitattavia suureita ovat molaalisuus ja paine ja muutoin käytetään kirjallisuusarvoja, yhdistetty standardiepävarmuus osmoottiselle kertoimelle lasketaan seuraavasti [13, s. 18-19]:

$$\Delta\varphi = \sqrt{\left(\frac{1000s_p}{vmMp}\right)^2 + \left(\frac{1000 \ln\left(\frac{p_{vap}^*}{p}\right)s_m}{vm^2M}\right)^2} \quad (8)$$

s_p = paineen standardiepävarmuus = keskihajonta

s_m = molaalisuuden standardiepävarmuus

Kun puhtaan aineen höyrynpaineena käytetään tämän opinnäytetyön puitteissa tehtyjä puhtaan veden painemittauksia, yhdistetty standardiepävarmuus osmoottiselle kertoimelle lasketaan seuraavasti:

$$\Delta\varphi = \sqrt{\left(\frac{1000s_p}{vmMp}\right)^2 + \left(\frac{1000 \ln\left(\frac{p_{vap}}{p}\right)s_m}{vm^2M}\right)^2 + \left(\frac{1000s_{pvap}}{vmMp_{vap}}\right)^2} \quad (9)$$

p_{vap} = puhtaan veden höyrynpaineen mittaustulos

s_{pvap} = puhtaan veden höyrynpaineen standardiepävarmuus = keskihajonta

2.2 Kiehuminen

Kun avoimessa astiassa oleva neste saavuttaa tietyssä paineessa tietyn lämpötilan, kaikkialla nesteessä alkaa muodostua kaasua. Lämpötilaa voidaan kutsua kiehumispisteeksi tai kyllästymislämpötilaksi. Veden standardi kiehumispiste on 99,6 °C (1 bar:n paineessa) ja normaali kiehumispiste on 100,0 °C (1 atm:n paineessa). [1, s. 185]

Neste on faasimuutoksen alkupisteessä kylläistä nestettä. Jos avoimeen systeemin lisätään energiaa, jatkuu faasimuutos, kunnes kaikki kylläinen neste on muuttunut höyryksi. Faasimuutoksen loppupisteessä ainetta sanotaan kylläiseksi höyryksi. Kylläisen nesteen ja kylläisen höyryn välissä fluidi on kyllästymislämpötilassa, ja se koostuu osittain höyrystä ja osittain nesteestä. Tällä kostealla alueella paineen ja lämpötilan tunteminen ei yksinomaan riitä systeemin tilan määrittämiseen, vaan pitää tietää myös höyrypitoisuus. Höyrypitoisuudella tarkoitetaan kylläisen höyryn osuutta koko systeemin massasta. Kun painetta lisätään, pienenee tarvittavan energian määrä muutokseen kylläisestä nesteestä kylläiseksi höyryksi. [19, s. 64-65]

Kun lämmitys tapahtuu suljetussa astiassa, kiehumista ei tapahdu. Sen sijaan lämpötila, höyrynpaine ja höyryn tiheys kasvavat jatkuvasti, kun taas nesteen tiheys laskee jatkuvasti nesteen laajentuessa. Kriittisessä pisteessä faasien välinen raja häviää. [1, s. 185]

2.3 Energian muutokset systeemissä

Systeemi on mielenkiinnon kohteena oleva osa maailmaa ja muu on sen ympäristöä. Jos systeemin ja ympäristön välillä tapahtuu aineen siirtoa, kyseessä on avoin systeemi, muutoin systeemi on suljettu. Sekä avoimet että suljetut systeemit pystyvät energian vaihtoon ympäristön kanssa. Tämän opinnäytetyön autoklaavi on suljettu systeemi. [1, s. 55-56]

Suljettuun systeemiin voidaan lisätä tai poistaa energiaa lämmön tai työn muodossa. Termodynamiikan perusyhtälö määrittää:

$$\Delta U = w + q \tag{10}$$

ΔU = systeemin sisäenergian muutos (J)

w = systeemiin tehty tai systeemin tekemä työ (J)

q = systeemin lämmönsiirto (J) [1, s. 59]

Lämpö on energiamuoto, joka siirtyy termodynaamisen systeemin rajan läpi lämpötilaeron ajamana. Mitä suurempi lämpötilagradientti on, sitä nopeampaa lämmönsiirto on. Lämmönsiirtoa on kolmea tyyppiä: johtuminen, konvektio ja säteily. Autoklaavikokoonpanon kannalta merkittäviä ovat johtuminen ja konvektio. [19, s. 259]

Konvektiossa lämmönsiirto tapahtuu fluidin liikkeen seurauksena. Fluidi on nestettä, höyryä tai kaasua. Fluidi on kosketuksessa pintaan, jonka lämpötila eroaa sen lämpötilasta. Luonnollisessa konvektiossa liike aiheutuu lämpötilaerojen aiheuttamista tiheyseroista. Pakotetun konvektion aiheuttaa ulkoinen voima esim. pumppaus tai sekoitus. Lämmönsiirron nopeus Q konvektiossa on

$$Q = h_c A \Delta T \quad (11)$$

h_c = konvektiivinen lämmönsiirtokerroin (W/m²/K)

ΔT = lämmityksessä: pinnan lämpötila – fluidin keskimääräinen lämpötila (K)

ΔT = jäähtyksessä: fluidin keskimääräinen lämpötila – pinnan lämpötila (K)

A = seinän pinta-ala (m²) [19, s. 63 ja 260]

Konvektiivinen lämmönsiirtokerroin riippuu sekä fluidin ominaisuuksista että virtauksesta, ja vaihteluväli on siksi suuri. Kerroin vaihtelee välillä 20-100 W/m²/K vedelle luonnollisessa konvektiossa, 50-10.000 W/m²/K vedelle pakotetussa konvektiossa, 3.000-100.000 W/m²/K kiehuvalle vedelle ja 5-25 W/m²/K ilmalle vapaassa konvektiossa. [19, s. 261; 7]

Johtumisessa energia siirtyy hiukkasesta toiseen väliaineessa. Johtumista tapahtuu sekä kiinteiden että nestemäisten aineiden läpi. Lämmönsiirron nopeus Q riippuu lämpötilaeron lisäksi kyseisen aineen termisestä konduktiivisuudesta k . Kun lämpö johtuu yksisuuntaisesti kiinteän seinän läpi, lämmönsiirron nopeus lasketaan seuraavasti:

$$Q = \frac{k A \Delta T}{x} \quad (12)$$

k = konduktiivisuus (W/m/K)

ΔT = rajapintojen lämpötilaero (K)

x = seinän paksuus (m) [19, s. 262]

Työtä voidaan lisätä suljettuun systeemiin sekoituksella. Sekoituksella on nopeus, ja se tuottaa kineettistä energiaa, jolloin systeemi siirtyy uuteen tasapainotilaan. Työn lisääminen systeemiin näkyy lisäyksenä sisäenergiaan. Sekoituksen teho on

$$P = M2\pi n \quad (13)$$

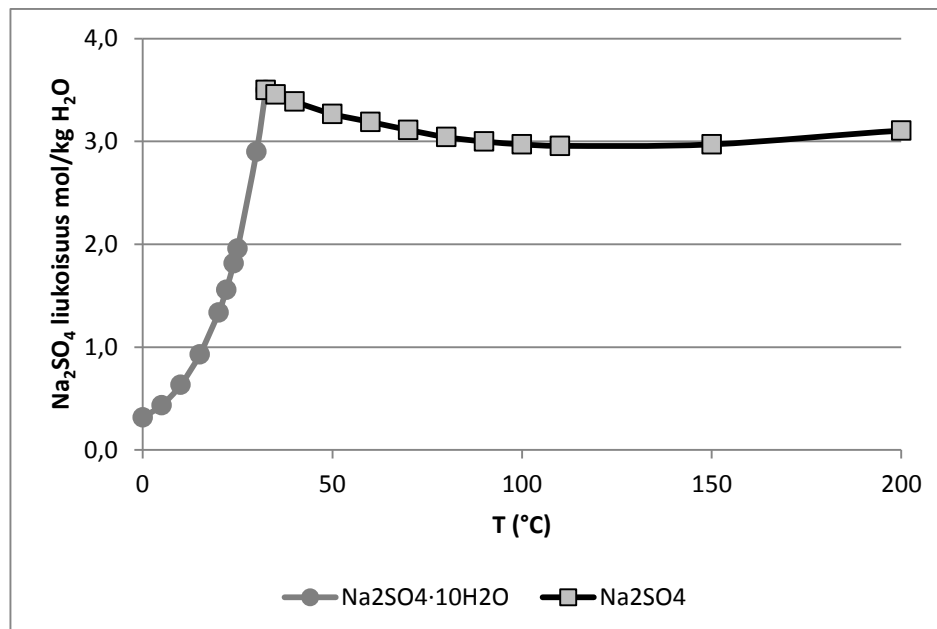
n = kierroslukumäärä (1/s)

M = momentti (Nm) [19, s. 44-45]

2.4 Sulfaattiliuokset

Natriumsulfaatista on saatavilla paljon tutkimustuloksia liittyen höyrynpaineeseen, aktiivisuuteen ja osmoottiseen kertoimeen. Natriumsulfaatti valittiinkin tässä työssä mittauksiin, jotta tuloksia voitaisiin verrata kirjallisuusarvoihin ja siten arvioida koejärjestelyn sopivuutta höyrynpainemittauksiin.

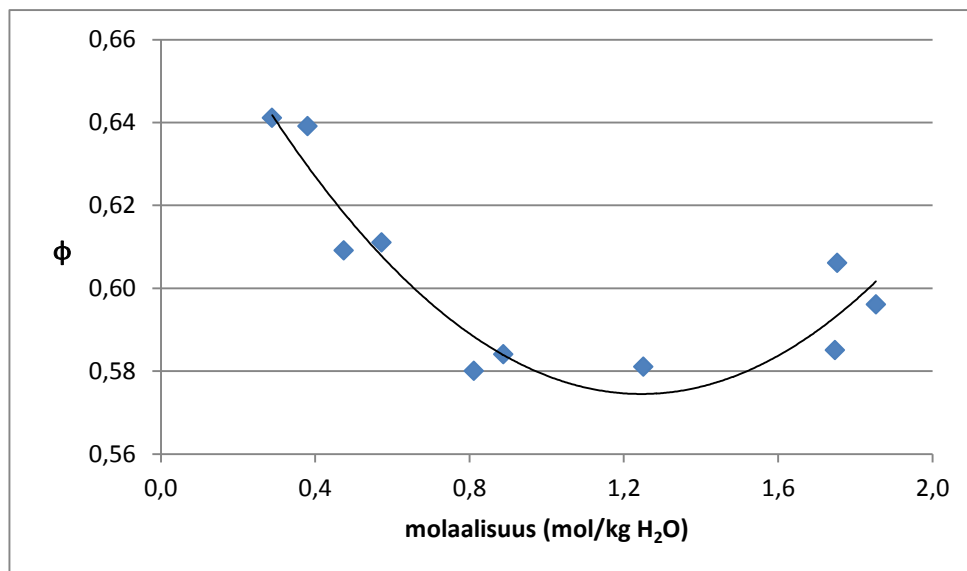
Natriumsulfaatilla on kaksi stabiilia muotoa: kidevedetön ja dekahydraatti. Natriumsulfaattivesiliuoksissa suola kiteytyy kylmissä liuoksissa kidevedettömänä yli 32,4 °C lämpötilassa ja alemmissa lämpötiloissa dekahydraattina (katso kuva 1). [23, s. 356]



Kuva 1. Natriumsulfaatin liukoisuus lämpötilan funktiona [23, s. 357]

Natriumsulfaattiliuoksista on suoritettu mittauksia molaalisuusvälillä 0,4-1,8 mol/kg ja lämpötila-alueella 50-150 °C sekä 0,3-3,1 mol/kg 150-250 °C [3; 4]. Lämpötilan kasva-

essa osmoottinen kerroin pienenee, kunnes se saavuttaa minimin noin 225 °C:ssa. Kaikissa lämpötiloissa osmoottinen kerroin ensiksi pienenee konsentraation kasvaessa ja saavuttaa minimin noin 1-molaalisen liuoksen kohdalla, minkä jälkeen osmoottinen kerroin lähtee taas kasvamaan suhteessa konsentraatioon. [4] Osmoottisten kertoimien arvot natriumsulfaattivesiliuoksissa laskevat molaalisuuden funktiona laimeissa liuoksissa ja nousevat molaalisuuden funktiona väkevissä liuoksissa (katso kuva 2). Käytös selittyy kahdella eri konsentraatiosta riippuvalla tekijällä: elektrolyyttien epätäydellinen dissosiaatio ja veden mikrotason rakenteen muutokset. Elektrolyyttien dissosiaatio laskee konsentraation funktiona ja dissosiaation vaikutus dominoi laimeissa liuoksissa. Veden mikrotason rakennemuutokset ovat taas tärkeämpiä väkevissä liuoksissa. [8]



Kuva 2. Osmoottinen kerroin natriumsulfaattiliuoksen konsentraation funktiona 150 °C:ssa [3; 4]

Taulukossa 1 on lueteltu aiemmissä tutkimuksissa saadut tulokset niiltä osin kuin molaalisuus ja lämpötila ovat samalla alueella kuin tässä opinnäytetyössä tehdyissä mittauksissa. Taulukossa on puhtaan veden ja natriumsulfaattiliuoksen höyrönpaineen ero (yksikkönä torr) sekä mittaustulosten perusteella laskettu osmoottinen kerroin. Aiempien mittaustulosten perusteella on pienimmän neliösumman periaatteella lisäksi laskettu seuraavat osmoottiset kertoimet: 150 °C:ssa 1-molaalinen liuos 0,584 ja 2-molaalinen liuos 0,626 sekä 175 °C:ssa molemmissa konsentraatioissa 0,539 [4]. Vastavissa lämpötiloissa ja konsentraatioissa tehtiin mittauksia tässä opinnäytetyössä.

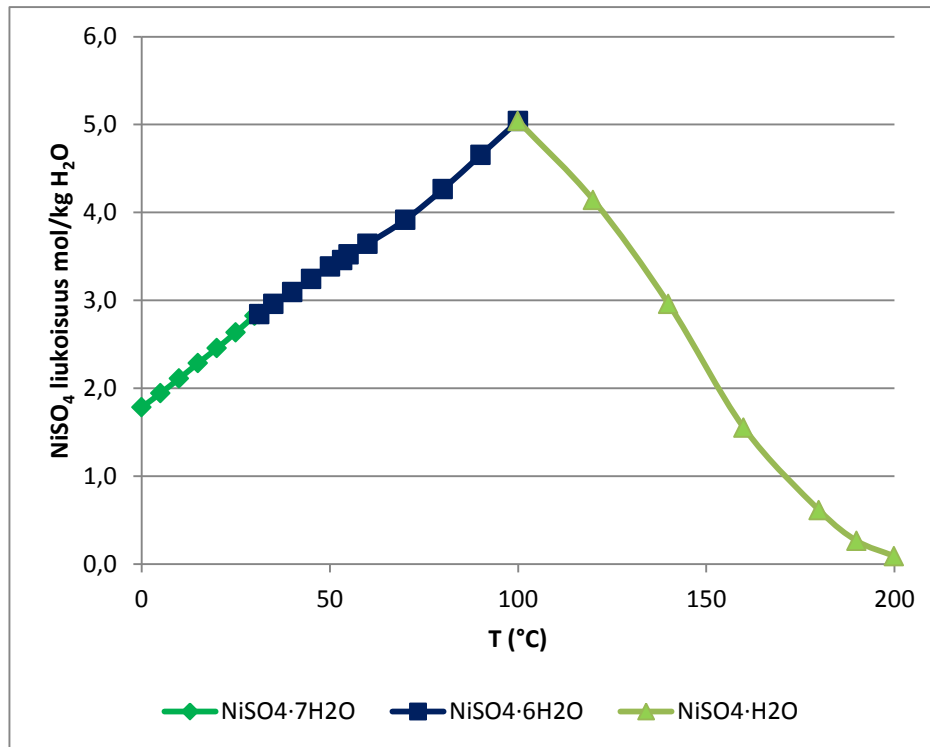
Taulukko 1. Puhtaan veden ja natriumsulfaattiliuosten höyrynpaineiden erotukset sekä osmoottiset kertoimet natriumsulfaattiliuksissa kuudessa lämpötilassa ja viidellä konsentraatiolla [3; 4]

molaalisuus (mol/kg H ₂ O)	50 °C		75 °C		100 °C		125 °C		150 °C		175 °C	
	Δp (torr)	φ	Δp (torr)	φ	Δp (torr)	φ	Δp (torr)	φ	Δp (torr)	φ	Δp (torr)	φ
0,8112	2,71	0,676	8,60	0,683	22,64	0,679	50,97	0,659	93,70	0,580		
0,8875									103,16	0,584	183,46	0,539
1,2507	4,03	0,657	12,91	0,670	34,30	0,674	77,56	0,655	143,90	0,581		
1,7530									208,37	0,606	356,20	0,538
1,8535	5,95	0,662	19,16	0,679	51,20	0,685	116,99	0,675	216,30	0,596		

Nikkelisulfaatti kiinnostaa Materiaalitekniikan tutkimusryhmää, koska nikkelin merkitys Suomen kaivos- ja metalliteollisuudessa on suuri ja nikkelisulfaattia on tutkittu vähän. Nikkeli parantaa metalliseoksissa merkittävästi seoksen kovuutta ja korroosiokestävyyttä laajalla lämpötila-alueella.

Nikkelisulfaatista ei ole saatavilla mittaustuloksia kuin 25 °C:ssa ja 110 °C:ssa. Tätä korkeammassa lämpötilassa Holmesin ja Mesmerin tutkimuksessa ei saatu vertailukelpoisia tuloksia, koska nikkelisulfaatti saostui liuokseen. Nikkelisulfaatin osmoottinen kerroin 25 °C:ssa on 1-molaaliselle liuokselle noin 0,46 ja 2-molaaliselle noin 0,58. 110 °C:ssa kerroin on 1-molaaliselle liuokselle 0,382 ja 2-molaaliselle 0,401. Lämpötilan kasvaessa osmoottiset kertoimet siis pienenevät ja myös niiden riippuvuus konsentraatiosta pienenee. Osmoottisen kertoimen ja aktiivisuuskertoimen minimipiste suhteessa molaalisuuteen siirtyy korkeampiin konsentraatioihin lämpötilan kasvaessa. Veden aktiivisuus sai arvon 0,986 1-molaalisessa liuoksessa ja arvon 0,972 2-molaalisessa liuoksessa 110 °C:ssa. [9]

Nikkelisulfaatin liukoisuus ja kiinteän faasin eri stabiilit kidevesimuodot on esitetty kuvassa 3. Liukoisuus saavuttaa huipun 5 mol/kg vettä noin 100 °C:ssa. Tällöin tapahtuu muutos kiinteän faasin kideveden määrässä: nikkelisulfaatti muuttuu NiSO₄·6H₂O:sta NiSO₄·H₂O:ksi. Liukoisuus laskee lämpötilan kasvaessa nopeasti ollen 175 °C:ssa enää vain noin 1 mol/kg vettä. [2]



Kuva 3. Nikkeli-sulfaatin liukoisuus lämpötilan funktiona [5; 17]

3 Autoklaavin toimintakuntoon saattaminen

Ensiksi autoklaavin kokoonpano tuli täydentää toimivaksi, testata sen toimintaa ja ratkaista ilmenevät ongelmat mahdollisuuksien mukaan.

3.1 Kokoonpano

Autoklaavi määritellään painelaitteeksi, jonka sisältöä kuumennetaan ja jossa on avattava ja lukittava pääty, seinä tai kansi täyttöä tai tyhjennystä varten. [21]

Autoklaavikokonaisuus koostui seuraavista osista:

- 1) kehikko liukuovella
- 2) kansi, jossa on 7 eri tavoin varusteltua yhdettä
- 3) lasireaktori erillisillä ulko- ja sisäastioilla, max. 12 bar(g)
- 4) titaanireaktori lämpövastuksella ja pohjaventtiilillä, max. 60 bar(g)
- 5) sykloni kahdella erilaisella sekoittimella
- 6) monikanavainen tiedonkeruu- ja ohjausyksikkö

- 7) ohjausyksikkö syklonille
- 8) termostaatti lasireaktorille
- 9) lämpötilan ohjausyksikkö titaanireaktorille
- 10) kannettava tietokone, johon on asennettu ohjelma datan keräämiseen ja autoklaavin ohjaukseen
- 11) solenoidiventtiili titaanireaktorin jäähdytysvedelle
- 12) eristetyt letkut lasireaktorin termostaatin ja vaipan väliin
- 13) jäähdytysvesiletkut titaanireaktorille
- 14) manuaalit
- 15) purkusäiliöt ja -letkut

Kannen seitsemästä yhteestä viisi oli käytössä seuraavasti:

- I. putki reaktorin alaosaan neulaventtiilillä
- II. putki reaktorin yläosaan neulaventtiilillä
- III. kaksi Pt100-lämpötila-anturia yhteisessä suojuksessa
- IV. manometri
- V. yhteinen yhde paineanturille ja murtolevyille.

Niiltä osin kuin yllämainitut autoklaavikokoonpanon osat ovat selvästi näkyvissä kuvassa 4, osaa vastaava numero on merkitty kuvaan.

Kummallekin reaktorille on oma paineanturi ja murtolevy-yksikkö. Kannen lukitus tapahtuu muttereilla. Kaksi yhdettä on vapaana ja tulpalla kiinni. Kannessa on lisäksi kiinni virtauksen estolevy. Syklonin juuressa on kierroslukuanturi. Lasireaktorin käyttötilavuus on 0,5 l ja titaanireaktorin 1 l [6]. Kummankin reaktorin kokonaistilavuus on käyttötilavuutta suurempi.



Kuva 4. Vasemmalla lasireaktori (3) kannen alapuolelta kuvattuna ja oikealla titaanireaktori (4) kannen yläpuolelta kuvattuna

Autoklaavi toimitettiin siten, että titaanireaktoria käytettäessä kaikki prosessin kanssa kosketuksissa olevat osat on tehty titaanista, esim. reaktorin sisäpinta, autoklaavin kansi, tulpat, sekoittimet ja venttiilien sisäosat ovat titaania. Titaanin paineenkestävyys on samaa luokkaa kuin halvoilla teräslaaduilla, mutta se painaa 45 % vähemmän kuin tällaiset teräkset. Titaani ei ole kovin altis korroosiolle, se kestää esim. laimeaa rikkihappoa. Titaani reagoi huonosti veden ja ilman kanssa, koska sen päälle muodostuu suojaava oksidikerros. [26]

3.2 Toimenpiteet

Lasireaktorin käyttö yli 6 bar(g):n paineessa on sallittu vain suljetussa autoklaavihuoneessa [6]. Tällöin kaikki toimenpiteet tulee hoitaa etänä. Kokoonpano sijoitettiin siksi erilliseen huoneeseen. Ainoa toimenpide, joka vaatii autoklaavihuoneessa käynnin ajon aikana, on mahdollinen lämpötilan säätöohjelman käynnistäminen termostaatilta. Titaanireaktorin käytölle ei ole vastaavia tilavaatimuksia.

Typrikaasulle tehtiin linja huoneen käyttöpisteestä reaktoriin. Näin tyypeä voitiin käyttää sekä kuplituksessa että tiiviyden testaamisessa. Linjan osat ovat teräsputkea ja 100 bar paineen kestävää letkua, ja ne kytkettiin toisiinsa helmiliitoksia. Reaktoriin menevä putki on kuitenkin halkaisijaltaan 1/4", eli siitä tulevat kaasukuplat ovat suuria ja kaasun dispergointi ei ole siksi tehokasta.

Reaktorit toimitettiin omine murtolevy-yksiköineen. Murtolevy-yksikön rikkoutumisesta seuraava reaktorin sisällön purkautuminen päätettiin ohjata letkun kautta purkusäiliöön. Kummallekin reaktorille hankittiin erilaisten paineenkestovaatimusten takia omat sovittimet murtolevy-yksiköihin, letkut ja purkusäiliöt.

Autoklaavikonaisuuteen kuuluu syklonitoiminen sekoitin. Toiminta-alue on 0-3000 rpm [6]. Sekoitusta varten toimituksessa oli sekä propellisekoitin että vinolapasekoitin. Molempia sekoittimia testattiin ennen varsinaisia kokeita. Vinolapasekoitin vaati suuremman kierrosluvun kuin propellisekoitin pyöriäkseen stabiilisti. Sekoitusta testatessa havaittiin, että syklonin käyttö saa syklonin kiinnityksen kanteen löystymään. Merkittävä löystyminen aiheuttaa vuotoa. Toimittajalta saatiin tämän takia erilaisia tiivistetyyppejä kokeiltavaksi syklonin ja kannen väliin.

Samassa suojuksessa reaktorissa on kaksi Pt100-lämpötila-anturia. Pt100-anturien lämpötilamittaus perustuu platinan sähköisen resistanssin muuttumiseen lämpötilan muuttuessa. Anturit on kytketty eri laitteisiin. Toisen signaali välittyy monikanavaisen tiedonkeruu- ja ohjausyksikköön, ja toinen on kytketty käytössä olevaan lämpötilaohjaukseen. Vaikka anturit ovat samassa suojuksessa, on niiden sijainti suojuksessa kuitenkin hieman erilainen, minkä takia niiden välittämä mittaustulos ei ole sama. Eron todettiin olevan yleensä 0,2-0,5 °C, tosin nopeissa lämpötilan muutoksissa anturien ero revähtää useaan asteeseen. Anturit testattiin jäähauteessa, ja tämän mittauksen perusteella päätettiin, kumman anturin mittaustuloksia käytettiin kokeiden jälkeen tehtävissä analyyseissä. Ohjausyksikköön kytketty anturi osoittautui tarkemmaksi, tosin termostaattiin kytketyn anturin mittaustulos stabiloitui nopeammin.

Kummallakin reaktorilla on oma lämpötilaohjauksensa. Lasireaktorin lämpötilansäätö tapahtuu Huberin termostaatilla. Termostaatin pumppu kierrättää lasireaktorin vaipassa silikoniöljyä, jonka lämmitys tapahtuu termostaatin hauteen sähkövastuksella ja jääh-

dytys termostaatin kompressorilla. Lämmitysteho on 2 kW ja jäähdytysteho 0,4 kW [10]. Titaanireaktorin lämpötilaa ohjaa Büchin btc-yksikkö. Vaipassa on lämmitykseen 1 kW sähkövastus [6]. Titaanireaktorin vaipan jäähdytys tapahtuu vesijohtovedellä, jonka virtausta reaktoriin säätelee solenoidiventtiili.

Kummankin reaktorin lämpötilaa voidaan ohjata joko vaipan tai prosessin mukaisesti. Huberin termostaatissa voidaan valita myös, tapahtuuko säätö nopeasti pienellä asetusarvon ylimenolla vai hitaammin ilman ylimenoa. Käyttöönottoon kuului eri ohjausparametrijhdistelmien testaaminen ja suositusten teko. Lisäksi ohjausyksiköissä oli useita erilaisia rajoitus- ja hälytysparametreja, joiden toiminta testattiin ja tarvittaessa muutettiin paremmin vastaamaan kokoonpanon vaatimuksia. Kumpikin ohjausyksikkö mahdollisti myös lämpötilaohjelmien teon ja ajon. Sekä lasi- että titaanireaktorille tehtiin ohjelmoinnin testaamiseksi lämpötilan säätöön ohjelma, joka testasi kaikki ohjelmoinnin kautta käytettävissä olevat parametrivariaatiot.

Molemmille reaktoreille testattiin myös saavutettavissa olevaa maksimilämpötilaa reaktorin ollessa täytettynä vedellä noin 80-prosenttisesti käyttötilavuudesta. Lasireaktorille ja sen termostaatille ilmoitettu maksimilämpötila on 200 °C. Titaanireaktorille korkein sallittu lämpötila on 250 °C. Nämä ovat käytännössä vaipan lämpötilarajoja, eli reaktorissa itsessään lämpötila jää aina alle ilmoitetun maksimilämpötilan. Minimilämpötiloja ei testattu. Silikoniöljylle alin sallittu lämpötila on -20 °C, mutta koska tämä olisi aiheuttanut veden jäätyminen reaktorissa, testausta ei tehty. Titaanireaktorille minimilämpötilan asettaa käytännössä vesijohtoveden lämpötila, vaikka teoriassa reaktori on mahdollista viedä -10 °C:n lämpötilaan. [6]

Reaktoreita ei voi käyttää samanaikaisesti, koska niillä on yhteinen kehikko ja kansi. Autoklaavi toimitettiin siten, että kehikkoon oli kiinnitetty titaanireaktori. Toimittaja vaihtoi tilalle lasireaktorin ja myöhemmin titaanireaktorin. Tämän lisäksi tehtiin kummankin reaktorin vaihto omatoimisesti. Reaktorien vaihto on autoklaavin käytössä monivaiheisin tehtävä, ja siihen kuluu tiiviyden testaamisineen noin puoli työpäivää. Reaktorin lisäksi on vaihdettava termostaatti, murtolevy-yksikkö purkulinjoineen, paineanturi ja tiivisteitä. Tämän jälkeen on vielä konfiguroitava tiedonkeruu- ja ohjausyksiköt.

Käyttöönoton tärkein lopputulos Materiaalitekniikan laitokselle oli käyttöohjeet autoklaaville (katso liite 8). Turvallinen käyttö edellyttää autoklaavin sekä sen hallinta- ja turvalaitteiden toiminnan tuntemista ja autoklaavin käyttöön liittyvien vaarojen ymmärtämistä [21]. Käyttöohjeissa kuvataan autoklaavikonaisuus ja sen osat sekä niiden toiminta. Ohjeisiin kuuluvat myös toimenpiteet ennen ajoa, ajon aikana ja ajon jälkeen sekä reaktorien vaihdon vaatimat toimenpiteet.

Käyttöönotto päättyi huhtikuussa 2011.

3.3 Haasteet

Suurimmat haasteet käyttöönotossa johtuivat lämmönsiirrosta lasireaktorissa, sekoittimen toiminnasta sekä hystereesin ilmenemisestä lämmityksessä ja jäähtytyksessä.

3.3.1 Lämmönsiirto

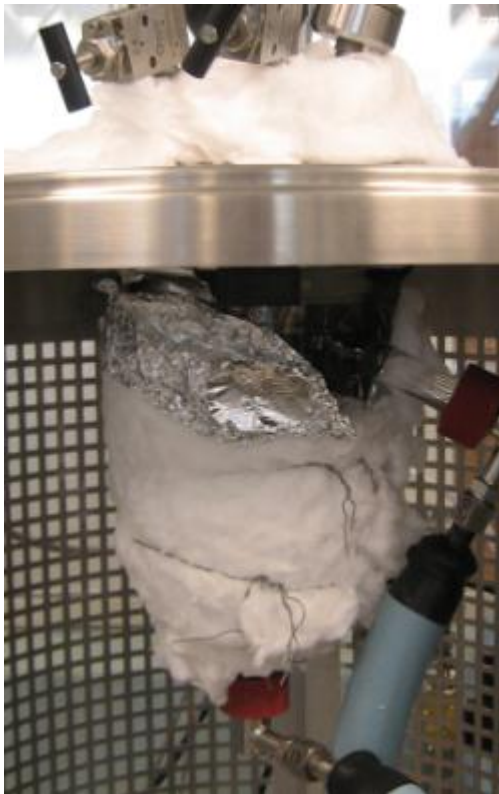
Autoklaavissa vapaata konvektiota esiintyy reaktorin sisässä olevassa liuoksessa sekoituksen ollessa pois käytöstä sekä reaktoria ympäröivässä ilmassa. Sekoituksen käyttö tuottaa pakotetun konvektion reaktorin sisäosaan. Lasireaktorin vaipan sili-koniöljyssä ja titaanireaktorin vaipan vedessä konvektio on pakotettua, koska vaipan nesteen kierto on pumppauksen tuottamaa. Suurimmillaan konvektio on tässä kokoonpanossa autoklaavin sisäosassa nesteen kiehuessa sekoituksen aikana.

Autoklaavissa johtumista tapahtuu reaktorin sisäosan ja vaipan seinien läpi ja reaktorin kannen läpi. Reaktorin kansi on titaania, jonka konduktiivisuus on metalliksi suhteellisen alhainen 21,9 W/m/K [26]. Lasireaktorin sisä- ja ulkoastia on borosilikaattilasia, jonka konduktiivisuus on 1,13 W/m/K [20].

Lasireaktorin painetta kestävä, umpinaisen sisäosan seinän paksuus on 9 mm ja ulko-seinän 5 mm. Reaktorin sisäastian (halkaisija 72 mm) pinta-ala on luonnollisesti pienempi kuin ulkoastian (halkaisija 125 mm). [6] Kuten kaavasta 12 näkyy, näistä syistä johtumisen lämmönsiirtonopeus reaktorin vaipasta huoneilman suuntaan on yli kolme kertaa suurempi kuin reaktorin vaipasta sisäosan suuntaan silloinkin, kun lämpötilaero on sama kumpaankin suuntaan. Eristämättömän vaipan lämpöenergiasta siirtyy siis

valtaosa huoneilmaan, varsinkin silloin kun vaipan lämpötila on selvästi huoneenlämpöä korkeampi. Lisäksi reaktorin titaaninen kansikin on eristämätön, eli sitä kautta johtuu pois reaktorin sisäosaan siirtynyttä lämpöä.

Vaikka siis reaktorin sisällä lämmönsiirto vesipitoisessa liuoksessa on tehokasta kiehumalla ja/tai sekoittamalla, niin termostaatin 2 kW:n lämpötehosta siirtyy valtaosa huoneilmaan johtumisen kautta. Tämän takia reaktorin sisällä saavutettava maksimilämpötilan todettiin olevan vain noin 155 °C, kun silikoniöljy oli lämmitetty 198 °C:seen. Suuren lämmönhukan takia tämänkin lämpötilan saavuttamiseen huoneenlämmöstä lähdeittäessä meni 8-10 tuntia riippuen lämmityksen lämpötilagradientista. Suurin sallittu lämpötilaero reaktorin sisäosalle ja vaipalle on 50 °C. Jos lasireaktorilla halutaan 155 °C:ta korkeampiin lämpötiloihin tai lyhentää lämmitysaikaa, tulee se eristää. Tällöin kuitenkin menetetään lasisen astian etu eli näkyvyys reaktoriin, jolloin esim. kiehumista ja kiteytymistä on vaikea havainnoida.



Kuva 5. Lasireaktori eristettynä

Sopivan eristystavan löytäminen ja reaktorin hidaskäynnin aiheuttivat viivästyksiä käyttöönotossa. Sopivimmaksi havaittu eristystapa näkyy kuvasta 5. Lasireaktorin

ympärille kiedottiin ensiksi metallifolio ja sen päälle keraaminen villa. Eristykseen jätettiin toisen vaipan yhteen kohdalle aukko, jotta kiehuminen voitiin havainnoida. Kannen päälle laitettiin myös keraaminen villa. Tämän eristyksen avulla saavutettu maksimilämpötila reaktorin sisäosassa oli 174 °C ja siihen pääsy kesti noin 6-8 tuntia. Kun lasireaktorin ympärillä oli vain folio ja kannen päällä villa, maksimilämpötila reaktorissa jäi 167 °C:n tasolle.

Titaanireaktorin 1 kW:n sähkövastuksella lämmitettäessä lämmönsiirto on huomattavasti tehokkaampaa kuin lasireaktorilla. Kun vaipan lämpötila oli 248 °C, reaktorin sisälämpötila oli 224 °C. Lämpötilan saavuttamiseen huoneenlämmöstä lähdettäessä meni 2,5 tuntia. Sähkövastus on sijoitettu vaippaan siten, että se on suoraan kosketuksessa sisäastian ulkopintaan. Lisäksi reaktorin ulkoastian sisäpuolella on 35 mm paksu eristys. Näin sähkövastuksen lämpöenergia saadaan tehokkaasti johtumaan reaktorin sisäosaan.

Toisaalta vesijohtoveden lämpötilasta johtuen titaanireaktorin viileneminen lähellä huoneenlämpöä oli merkittävästi hitaampaa kuin termostaatin kompressorin avulla viilenvälillä lasireaktorilla.

3.3.2 Sekoittimen toiminta

Sekoitusta testatessa sekoittimen varren todettiin liikkuvan aksiaalisesti enemmän kuin valmistajan yleinen suositus on. Toimittajan manuaalin mukaan hyväksyttävä aksiaalinen maksimiliikkuvuus sekoittimelle on 0,3 mm ja maksimaalinen kesto teräksestä valmistetun sekoittimen laakereille on 500 tuntia [6]. Suurempi aksiaalinen liike indikoi laakerien vaihdon tarpeellisuutta.



Kuva 6. Sykloni ja vinolapasekoitin laakereineen

Yksi syy aksiaaliseen liikkuvuuteen on, että titaanireaktoria varten kaikki prosessin kanssa kosketuksissa olevat osat ovat titaania, minkä takia sekoittimesta puuttuu siihen normaalisti kuuluva teräksinen rengasjousi. Laakerin kestoikä tässä kokoonpanossa oli vain 50 h, koska titaanista valmistetun sekoittimen normaalia suurempi aksiaalinen liikkuvuus lyhentää merkittävästi laakerien kestoikää. Hölskyminen aiheutti todennäköisesti myös syklonin kiinnityksen löystymisen kannessa ja siten vuotoa paineastiasta. Käyttöänoton aikana ei selvinnyt, onko liikkuvuus normaalin rajoissa titaanisekoittimelle vai onko kyseessä sekoittimen virheellinen toiminta.

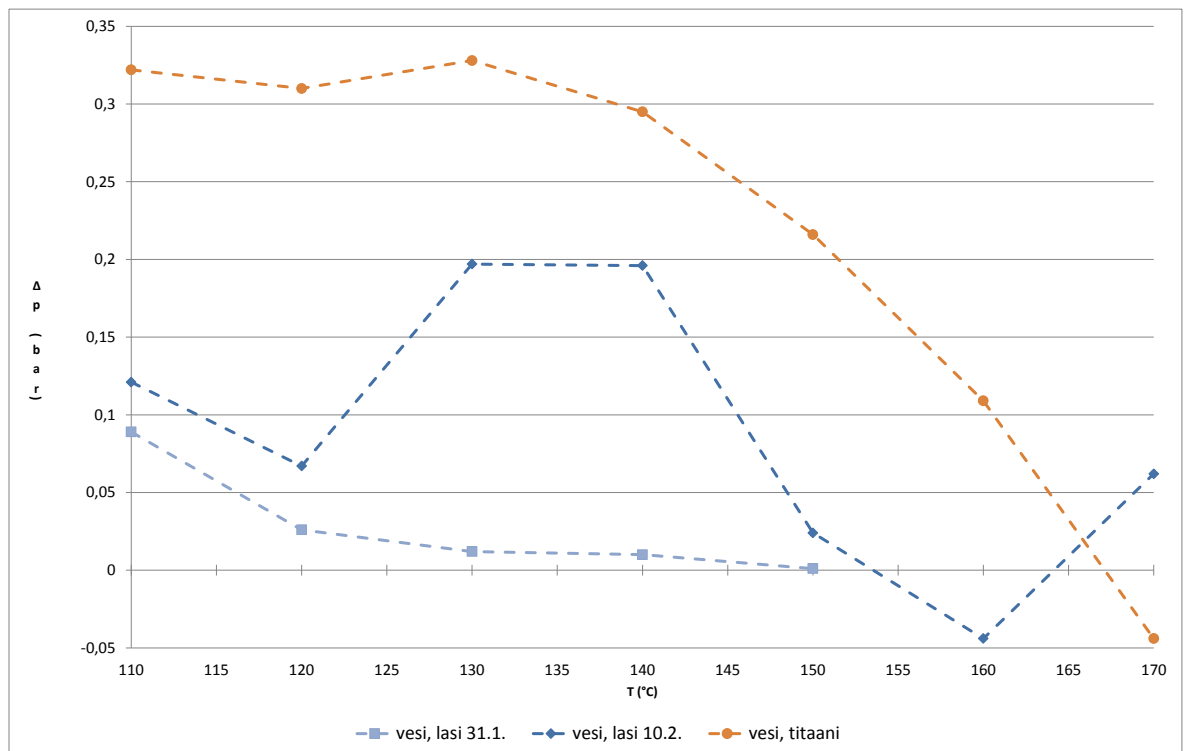
3.3.3 Hystereesi

Hystereesi on systeemin ominaisuus, joka estää sitä palaamasta alkuperäiseen tilaansa. Autoklaavin ajoissa oli havaittavissa hystereesiä siten, että reaktoria lämmitettäessä ja jäädytettäessä systeemissä vallitseva paine oli eri samassa lämpötilassa. Paine voi hyvinkin olla eri samassa lämpötilassa, jos höyryn ja nesteen suhde systeemissä on eri. Hystereesin esiintyminen vaikeutti mittaustulosten käyttöä, koska oli välttämätöntä arvioida, mitä osaa kunkin ajon tuloksista analyyseissa tulisi käyttää.

Kun autoklaavia ensin lämmitti ja sitten jäädytti ajossa, vesi kiehui lämmitysvaiheessa koko ajan normaalin kiehumispisteen jälkeen, mutta myöhemmin jäädytysvaiheessa

kiehuminen lakkasi ennen lämmityksen ensimmäistä kyllästyslämpötilaa. Tällöin höyry ei siis jäädytyksessä tiivistynyt enää yhtä nopeasti nesteeksi kuin nesteestä poistui höyryä, ja systeemin paine oli korkeampi kuin vastaavassa lämpötilassa lämmityksessä. Vastaavasti kun autoklaavia ajossa ensiksi jäädytettiin ja sen jälkeen lämmitettiin, oli paine lämmitysvaiheessa jäädytysvaihetta selkeästi alhaisempi (Δp vähintään 0,1 bar) lämpötila-alueella 40-70 °C.

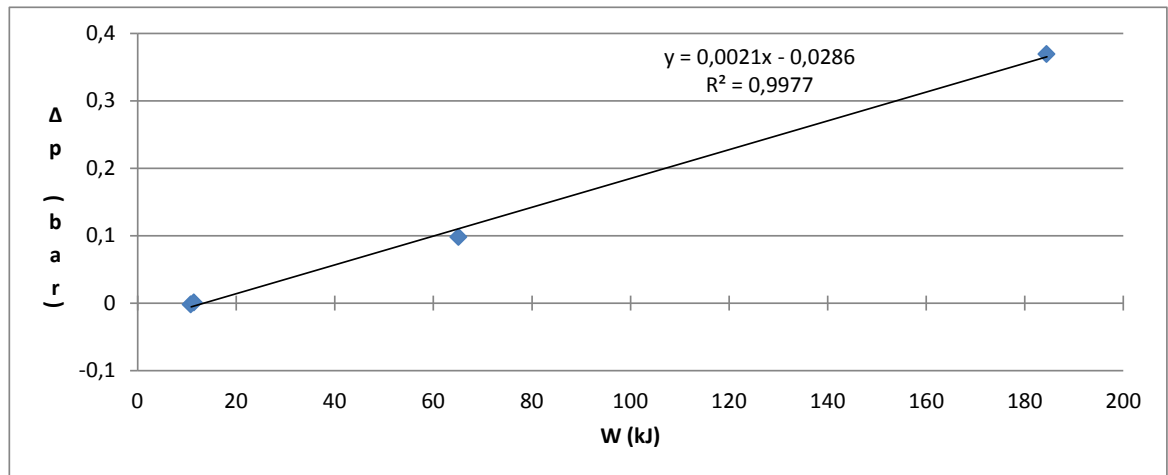
Kuva 7 esittää jäädytys- ja lämmitysvaiheen paineen erotusta lämpötila-alueella 110-170 °C, siten kuin se ilmeni kolmessa eri vesiajossa. Jäädytyksessä paine jäi siis yleensä suuremmaksi. Vähiten eroa on 31.1. lasireaktorilla ajolla ilman sekoitusta. Eniten eroa on titaanireaktorilla ajolla ilman sekoitusta, mutta tässä ajossa käytiin 224 °C:ssa asti. Paine-ero heittelehtii voimakkaasti lasireaktorin 10.2. ajossa, jossa käytettiin 82 % ajoajasta sekoitusta. Paine-ero on suurimmillaan tässä ajossa niissä lämpötiloissa, joissa sekoitus oli päällä sekä lämmityksessä että jäädytyksessä.



Kuva 7. Paineen hystereesi kolmessa vesiajossa (Δp = jäädytys- ja lämmitysvaiheen paineen erotus)

Syklonin momentiksi jatkuvaan käyttöön on ilmoitettu 18 Ncm eli 0,18 Nm [6]. Ajoissa käytetyillä kierrosluvuilla (kaavalla 13 laskettuna) sekoituksen teho on 320 rpm 6,0 W,

350 rpm 6,6 W ja 1000 rpm 19 W. Kuvassa 8 on esitetty 4 natriumsulfaattijossa jäähtymisen paineen ja lämmityksen paineen erotus 110 °C:ssa sekoituksella koko ajon aikana tehdyn työn funktiona. Kuvan mukaan sekoituksen ja hystereesin välillä on korrelaatio. Sekoituksen energia siis oletettavasti lisää systeemin höyrypitoisuutta ja sitä kautta painetta.



Kuva 8. Jäähdytys- ja lämmitysvaiheen paineen erotus 110 °C:ssa sekoituksella tehdyn työn funktiona neljässä natriumsulfaattiliuoskokeessa

3.4 Suositukset autoklaavin käyttöön

Reaktorin vaihto autoklaavikokoonpanoon kestää noin puoli työpäivää yhdeltä ihmiseltä. Koska vaihtoaika on näinkin pitkä, ei reaktoreita kannata kovin usein vaihtaa. Lyhin vaihtoväli reaktoreille on mielestäni kaksi viikkoa.

Lasireaktoria yli 6 bar(g) paineessa käytettäessä kaikki toimenpiteet tulee tehdä autoklaavihuoneen ulkopuolelta. Lämpötilaohjauksen ohjelmia ei kuitenkaan voi käynnistää tietokoneen kautta etänä. Jos ohjelmia käytetään, ne pitää laatia siten, että ohjelman käynnistys tehdään alle 6 bar(g) paineessa termostaatilta ja että ohjelman loppuessa lasireaktorissa on alle 6 bar(g) painetta.

Jos koejärjestely vaatii pitkää ajoaika, lämpötilan säätöön kannattaa laatia ohjelma. Ohjelman vaiheet kannattaa ajoittaa siten, että lämpötila ehtii stabiloitua, jolloin lämpötilamittausten luotettavuus paranee. Lämpötilaohjelmien vaihemäärä on kuitenkin rajoitettu: lasireaktorille 15 ja titaanireaktorille 60 [6; 10].

Lasireaktorin termostaatissa voi valita, saavuttaako lämpötilansäätö asetusrvon nopeasti pienellä ylimenolla vai hitaammin ilman ylimenoa. Nopea ohjaus sopii, kun lämpötilaa säädetään vaipan lämpötilan mukaisesti, tällöin ylimeno on todellakin pientä. Nopea ohjaus kuitenkin aiheuttaa reaktorin sisäosan lämpötilan mukaisessa säädössä merkittävää heittelyä asetusrvon ympärillä, joten hitaampi ohjaus ilman ylimenoa on selvästi parempi vaihtoehto tässä tapauksessa. Titaanireaktorin lämpötilaohjauksessa tällaista valintaa ei ole. Titaanireaktorille voi kuitenkin virittää automaattisesti lämpötilasäädön parametrit vastaamaan kulloisenkin ajon toimintapistettä.

Eristämättömässä lasireaktorissa termostaatin lämpöenergiasta suuri osa siirtyy huoneilmaan. Eristämällä päästään nopeampaan lämmönsiirtoon reaktoriin, mutta lämpötilaero sisäosan ja vaipan välille jää silloinkin noin 25 °C:n tasolle nykyisen termostaatin maksimilämpötilassa. Jos reaktorilla halutaan saavuttaa noin 200 °C:n lämpötila, pitää termostaattia vaihtaa. Koska termostaatin hauteen kaikki lämpö ei siirry reaktorin sisäosaan, tulee termostaatin hauteen maksimilämpötilan olla noin 25-30 °C korkeampi kuin tavoiteltava maksimilämpötila reaktorissa. Lasireaktorin maksimilämpötilaksi on kuitenkin ilmoitettu vain 473 K (noin 200 °C) [6]. Toimittajan mukaan reaktori kestää 230 °C:n lämpötilan, mutta tällöin tiivisteitä on vaihdettava useammin. Jos vaippa lämmitetään 230 °C:n tasolle, päästään reaktorissa todennäköisesti 200 °C:seen, elleivät murtolevyn painerajat tule vastaan.

Sekoitus liuoksen kiehuessa ei merkittävästi parantanut lämmönsiirtoa koeajojen aikana, joten sekoituksen käyttöä konvektion aikaansaamiseksi kannattaa rajoittaa laakerien nopean kulumisen ja hystereesin vuoksi. Kummankin reaktorin käyttötilavuus on pieni, minkä takia lämpötilaerot tasaantuvat nopeasti luonnollisellakin konvektiolla. Sekoitusta tarvittiin kuitenkin hetkellisesti maksimilämpötilan saavuttamiseksi.

Sekoituksen ensisijainen käyttö on luonnollisesti reaktorissa olevan liuoksen koostumuksen pitäminen tasalaatuisena koko tilavuudessa. Sekoitinta käytettiin myös kaasua dispergoitaessa. Tähän kokoonpanoon kuuluvista sekoitinmalleista dispergointiin sopiva oli vinolapasekoitin. Kaasukuplat syötettiin kuitenkin neulaventtiilin kautta ¼" halkaisijan putkeen. Kaasun dispergointia varten tulisi vastaisuudessa hankkia oma sekoitinmalli, jossa kaasu johdetaan sekoittimen pienistä aukoista liuokseen.

Sekoittimen PTFE-grafiittilaakereista tuli reaktoriin hiilipitoista pölyä, joten laakerityyppejä pitää vaihtaa, mikäli hiilipöly häiritsee kokeita.

4 Käyttöönoton testimittaukset

Metallurgisten prosessien termodynamiikan ja mallinnuksen tutkimusryhmälle tehtiin käyttöönoton osana höyrynpainemittauksia natrium- ja nikkelisulfaattivesiliuoksista paineen muutosten havaitsemiseksi eri lämpötiloissa ja konsentraatioissa.

4.1 Koejärjestely

Koejärjestelynä toimii isokoorinen prosessi eli systeemin tilavuus pysyy vakiona. Metallurgiset prosessit ovat yleensä isobaarisia eli ne tapahtuvat ilmanpaineessa. Poikkeuksen tekevät autoklaavit, jolloin prosessi on isokoorinen. Metallurgiset prosessit ovat vain harvoin isotermisiä. [12, s. 6]

Höyrynpainemittaukset tehtiin lasireaktorilla. Lasireaktorin korkein sallittu käyttöpaine on 12 bar(g) ja käyttötilavuus 0,5 l. Reaktori koostuu yhteellisestä ulkoastiasta ja paineenkestävästä sisäastiasta.

Koska murtolevyille sallitaan ± 10 %:n vaihteluväli, lasireaktorin murtolevyn rikkoontumisarajaksi on ilmoitettu 10,8 bar(g) 120 °C:ssa. Tämä tarkoitti sitä, ettei kokeissa tavoiteltu 11 bar:a korkeampaa painetta. Puhtaan veden höyrynpaine jää vielä alle tämän lämpötilassa 456 K (noin 183 °C) ollen 10,7 bar [25]. Tavoitteeksi asetettiin siis päästä reaktorissa 180 °C:seen.

Kokeissa käytettiin aina vinolapasekoitinta, koska sillä saadaan luotua myös aksiaalivirtausta liuokseen. Sekoitinta käytettiin kaasun dispergointiin typpikuplituksessa ja tehostamaan lämmönsiirtoa konvektiolla varsinaisen koeajon aikana.

Lasireaktorille on oma paineanturi, jonka mittausalue on -1 – 16 bar(g). Anturin mittaustulos 0 on suhteessa vallitsevaan ilmanpaineeseen. Mittaustulosten käyttö vaatii

siis referenssipaineen ottamista mittauksen aluksi. Referenssipaineet saatiin viereisessä huoneessa mitatuista ilmanpaineista. Anturin tarkkuus on vain $\pm 2,5$ % mittausalueesta, eli virhemarginaali on jopa ± 425 mbar. Virheessä on huomioitu anturin lineaarisuus, hystereesi, toistettavuus, poikkeamat nolasta ja lämpötilavaikutukset. Titaanireaktorin paineanturin mittausalue on 0-60 bar(g), joten se ei sovellu alipainemittauksiin. Muutoin kyseinen anturi on huomattavasti parempi, koska sen tarkkuus on $\pm 0,15$ % mittausalueesta eli ± 90 mbar. [6]

Käytettiin ionivaihdettua vettä. Vettä keitettiin noin 15 minuuttia liuennon kaasun poistamiseksi. Vesi jäähdytettiin lähelle huoneenlämpöä suljetuissa mittapulloissa. Käytettiin puhtausastetta vähintään 99 m-% olevia suoloja sellaisenaan. Suolat punnittiin ja lisättiin mittapulloihin. Liuos kaadettiin autoklaaviin vapaan yhteen kautta ja yhde suljettiin.

Tehtiin tyellä ylipaine reaktoriin ja tarkastettiin, että paine ei muutu 15 minuutin aikana. Liuosta kuplitettiin tyellä sekoituksella 60 minuuttia. Tyellä pyrittiin korvaamaan reaktorissa oleva ilma.

Eristeeksi laitettiin reaktorin ympäri metallifolio ja keraaminen villa sekä villaa myös kannen päälle. Eristeeseen jätettiin reaktorin yläosaan aukko, josta pystyi näkemään, kiehuiko liuos.

Koska reaktorin lämmitys vaati tuntikausia aikaa, tehtiin valmistelevat toimenpiteet (reaktorin puhdistus, veden keittäminen, liuoksen valmistus, tiiviyn testaus, typpikuplitus, reaktorin eristys) edellisenä päivänä ennen varsinaista ajoa.

Ajon aikana mittaustuloksia tallennettiin yleensä 1 s:n välein. Ajossa liuos vietiin normaalia kiehumispistettä vastaavaan lämpötilaan, jolloin reaktorista avattiin neulaventtiili. Liuoksen annettiin kiehua näin noin 30 min, jotta höyry puski typen ulos ja reaktorissa olisi vain vettä ja kulloinkin testattavaa suolaa liuennona. Sitten venttiili suljettiin.

Kun ajon tarkoituksena oli kerätä mittaustuloksia yli 100 °C:ssa, reaktorin lämpötilaa lähdettiin nostamaan siten, että vaipan lämpötilaa nostettiin askelmissa. Sekoitus oli

päällä osan ajosta, yleensä 320 rpm nopeudella. Sekoitus otettiin pois päältä mittausten ajaksi, koska sekoitus vaikutti paineen mittaustuloksiin. Kun vaipan lämpötila oli 198 °C, sekoitettiin 1000 rpm nopeudella vähintään 30 minuuttia maksimilämpötilan saavuttamiseksi reaktorissa.

Tämän jälkeen reaktorin jäähdytys aloitettiin laskemalla vaipan lämpötilaa askelmissa. Jäähdytyksessä sekoitusta ei käytetty, vaan poistettiin vain reaktorin ja kannen eristys, jotta reaktorista siirtyisi nopeammin lämpöä huoneilmaan. Reaktorin jäähdytyksen aikana seurattiin silmämääräisesti, kiehuiko liuos. Lokiin kirjattiin kiehumishavainnot. Vaikka liuos kiehui koko ajan lämmitettäessä normaalista kiehumispisteestä maksimilämpötilaan, liuos lakkasi jossain vaiheessa jäähdytystä kiehumasta tasapainopistettä korkeamman paineen takia.

Kun ajon tarkoituksena oli kerätä mittaustuloksia alle 100 °C:ssa, reaktorin lämpötilaa lähdettiin kiehumisen jälkeen laskemaan siten, että vaipan lämpötilaa laskettiin askelmissa. Kun reaktorin lämpötila oli laskenut alle 20 °C:n, reaktoria ryhdyttiin taas lämmittämään 100 °C:n tasolle. Sekoitusta ei käytetty.

Liuksen tarkka molaalisuus haluttiin määrittää näytteellä osmoottisen kertoimen laskemiseksi. Otettiin 100 ml:n näyte liuksesta pipetillä mittapulloon vapaan yhteen kautta. Pestiin reaktori 10 m-%:sella typpihapolla ja huuhdeltiin vedellä. Näytteet lähetettiin kaikki kerralla ulkopuoliseen laboratorioon ICP-AES-analyysiin. ICP-AES on spektrometritekniikka, jossa liuenneiden aineiden konsentraatio mitataan elektronien tietyllä aaltopituudella emittoiman energian intensiteetin perusteella [24].

Ylläkuvattu koejärjestely oli yleisin tapa tehdä koeajo, mutta yksittäisissä ajoissa testattiin erilaisia variaatioita, jotka on kuvattu seuraavassa kappaleessa höyrynpainemittausten koesarjoista.

4.2 Koesarjat

Sulfaateilla tehtiin mittauksia neljällä erilaisella liuksella: Na_2SO_4 ja NiSO_4 kummatkin 1- ja 2-molaalisina. Ensimmäisissä koeajoissa mittauksia tehtiin vain yli 100 °C:n lämpötilassa. Nikkelisulfaatin osalta ei tehty toisia koeajoja aikataulurajoitusten takia, joten

matalien lämpötilojen tuloksia ei ole saatu siltä osin. Taulukossa 2 on esitetty ajot, joiden mittausdataa on käytetty tässä opinnäytetyössä.

Taulukko 2. Ajojen lämpötila-alueet kiehattamisen jälkeen ja sekoituksen käyttö

Koeliuos (molaalisuus)	pvm	Lämpötila-alue (°C)	Sekoitus (rpm)	Sekoitus-aika (min)	Huom!
vesiajo	31.1.	100-155	0	0	10 s mittausväli
vesiajo	10.2.	100-174	0, 320 ja 1000	382	
Na ₂ SO ₄ 1 mol/kg	22.2.	102-174	0, 320 ja 1000	361	
Na ₂ SO ₄ 2 mol/kg	24.2.	103-174	0 ja 320	180	Na ₂ SO ₄ lisäys
NiSO ₄ 1 mol/kg	28.2.	102-173	0, 320 ja 1000	215	
NiSO ₄ 2 mol/kg	2.3.	102-174	0 ja 1000	30	300 ml vettä
vesiajo	5.4.	17-100	0	0	
Na ₂ SO ₄ 1 mol/kg	13.4.	18-167	0 ja 320	30	
Na ₂ SO ₄ 2 mol/kg	27.4.	19-167	0 ja 350	29	

4.2.1 Vesiajot

Aluksi tehtiin mittaukset pelkällä vedellä referenssipaineiden saamiseksi puhtaalle vedelle tällä kokoonpanolla. Vesi vietiin 100 °C:seen, reaktorista poistettiin kaasu kiehattamalla ja sitten lämpötilaa lähdettiin nostamaan tallentaen mittausdataa.

Ensimmäisessä vesiajossa reaktori ei ollut eristetty, joten mittaustuloksia saatiin vain lämpötila-alueelta 100-155 °C. Ajossa ei myöskään käytetty sekoitusta. Tuloksissa on huomioitu mittausarvot ajon siltä ajalta, kun lämpötilaa nostettiin kiehumapisteestä maksimilämpötilaan. Tässä ajossa mittausdataa tallennettiin poikkeuksellisesti 10 s välein.

Vesiajo tehtiin lasireaktorilla uudestaan siten, että reaktori oli eristetty foliolla ja ke- raamisella villalla sekä kansi myös villalla. Tästä ajosta huomioitiin tulokset lämpötila-alueelta 155-174 °C eli edellisen ajon maksimilämpötilasta tämän ajon maksimilämpötilaan. Tuloksiin on kelpuutettu mittausarvot vain sekoituksettomista mittauspisteistä.

Myöhemmin vesiajo tehtiin uudestaan, jotta saatiin referenssipaineet myös lämpötila-alueelle 25-100 °C. Vesi vietiin 100 °C:seen, reaktorista poistettiin kaasu kiehattamalla ja sitten lämpötilaa laskettiin tallentaen mittausdataa. Kun lämpötila oli laskenut 17 °C:n tasolle, reaktoria ryhdyttiin uudestaan lämmittämään. Ajossa ei käytetty sekoitusta eikä eristystä. Tuloksissa on huomioitu mittausarvot ajon siltä ajalta, kun lämpö-

tilaa nostettiin minimilämpötilasta takaisin 100 °C:seen. Tosin veden havaittiin tällä välillä kiehuvan uudestaan vasta 88 °C:ssa.

4.2.2 Natriumsulfaattiajot

Natriumsulfaattikoeajot tehtiin kahdesti.

Ensimmäiset ajot tehtiin 1- ja 2-molaaliselle natriumsulfaattiliuokselle siten, että reaktori oli eristetty foliolla ja keraamisella villalla sekä kansi myös villalla. Ajoista huomioitiin tulokset lämpötila-alueelta 100-174 °C. Tuloksiin on kelpuutettu mittausarvot vain sellaisista mittauspisteistä, kun lämpötilaa nostettiin kiehumispisteestä ajon maksimilämpötilaan ilman sekoitusta ja kun maksimilämpötilasta lämpötilaa laskettiin viimeiseen mittauspisteeseen, jossa vielä todettiin kiehumista. Nestemäisille aineille höyrynpainemittaukset tulee tehdä siten, että neste- ja höyryfaasi ovat tasapainossa. Sekoituksen ollessa päällä kerätty mittausdata hylättiin hystereesin vaikutusten tuloksiin minimoiseksi. 1-molaalisen natriumsulfaatin ensimmäisessä ajossa sekoitus oli melkein jatkuvasti päällä, ja tuloksia saatiin siksi vähemmän kuin seuraavissa ajoissa.

1-molaalinen natriumsulfaattiliuos tehtiin punnitsemalla 63,92 g natriumsulfaattia ja sekoittamalla se 450 ml:aan noin 25-celsiusasteista ionivaihdetta vettä. 2-molaalinen liuos valmistettiin ottamalla 1-molaalisesta natriumsulfaatista 100 ml näyte, lisättiin reaktoriin 100 ml uutta 1-molaalista Na_2SO_4 -liuosta, ja sitten suppilolla lisättiin vielä 63,92 g natriumsulfaattia reaktoriin 2-molaalisen liuoksen aikaansaamiseksi. Liuosta piti lämmittää ja sekoittaa, jotta kaikki Na_2SO_4 liukeni.

2-molaalisen liuoksen ajopäivänä tarkastin avaamalla eristystä hieman reaktorin pohjasta, oliko Na_2SO_4 kiteytynyt uudelleen. Näkyvyys oli hieman samentunut, mutta kide-massaa ei näkynyt pohjalla. Käynnistin sekoituksen, jolloin reaktorista kuului kirskuva ääni. Lopetin heti sekoituksen ja poistin eristyksen. Liuostilavuudesta noin kolmasosa olikin kiteytynyttä natriumsulfaattia, kide oli suurta ja läpinäkyvää. Reaktorin sisäastian oli hioutunut pientä naarmua kiteistä. Kiteet liukenivat noin 40 °C:ssa. Tästä liuoksesta otetussa näytteessäkin kiteet muodostuivat uudelleen huoneenlämmössä säilytettäessä. Kiteiden takia liuoksen konsentraatiota ei analysoitu jälkikäteen.

Jälkimmäisissä Na_2SO_4 -ajoissa mitattiin höyrynpainetta myös alhaisissa lämpötiloissa. Eristeeksi laitettiin lämmityksessä kanteen villa ja reaktorin ympärille vain folio, joten maksimilämpötila jäi alhaisemmaksi kuin ensimmäisissä ajoissa. Sekoitus oli kummasakin ajossa päällä vain puoli tuntia yli $160\text{ }^\circ\text{C}$:ssa maksimilämpötilaan pääsemiseksi.

1-molaalinen Na_2SO_4 -liuos vietiin kiehuttamisen jälkeen ajon minimilämpötilaan ja nostettiin sieltä maksimilämpötilaan ja sitten jäädytettiin. Tuloksissa on huomioitu mittausarvot ajon siltä ajalta, kun lämpötilaa nostettiin minimilämpötilasta maksimilämpötilaan, ja lisäksi yli $160\text{ }^\circ\text{C}$:ssa on huomioitu tulokset myös viimeisessä jäähdytysvaiheessa. Tosin liuoksen havaittiin kiehuvan lämmitysvaiheessa uudestaan vasta $75\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Ajon graafi on liite 9.

2-molaalinen liuos tehtiin jälkimmäisellä kerralla alusta asti uudestaan. $127,87\text{ g}$ natriumsulfaattia laitettiin mittapulloon ja lisättiin 450 ml noin $40\text{-celsiusasteista}$ ionivaihdettua vettä. Mittapullo laitettiin lämpimään vesihauteeseen, kunnes kaikki suola oli liuennut. Vasta sitten liuos lisättiin reaktoriin. Tässä 2-molaalisessa liuoksessa natriumsulfaatti ei enää kiteytynyt huoneenlämmössä.

2-molaalinen Na_2SO_4 -liuos vietiin kiehuttamisen jälkeen ajon maksimilämpötilaan ja jäädytettiin sieltä minimilämpötilaan. Tuloksissa on huomioitu mittausarvot ajon siltä ajalta, kun lämpötilaa laskettiin maksimilämpötilasta minimilämpötilaan. Ajossa ei ole dokumentoitu, missä kohtaa kiehuminen lakkasi jäähdytyksessä, $100\text{ }^\circ\text{C}$:ssa liuos vielä kiehui.

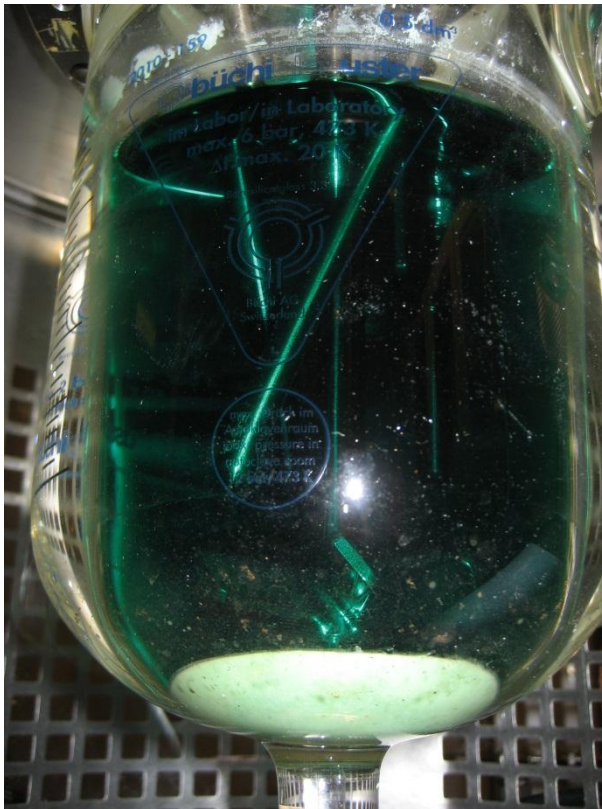
1-molaalisen natriumsulfaattivesiliuoksen kiehumispiste vallinneessa ilmanpaineessa oli noin $101,6\text{ }^\circ\text{C}$ (1032 mbar) ja 2-molaalisen liuoksen oli noin $102,4\text{ }^\circ\text{C}$ (1034 mbar).

4.2.3 Nikkelisulfaattiajot

Liukset tehtiin nikkelisulfaattiheksahydraatista. Liuosta tehdessä otettiin huomioon $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:n sisältämä kidevesi. Siksi 1-molaalinen liuos tehtiin liuottamalla $118,29\text{ g}$ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:a 400 ml :aan vettä, näin saatiin liuokseen yhteensä 450 g vettä. 2-molaalista nikkelisulfaattiliuosta tehtiin pienempi määrä kuin muiden ajojen liuoksia. $200,87\text{ g}$ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:a liuotettiin 300 ml :aan vettä, näin saatiin noin 382 g vettä.

1-molaalisen liuoksen ajossa sekoitus oli päällä suurimman osan lämmitysjaksoa. 2-molaalisen liuoksen ajossa sekoitusta käytettiin vain puoli tuntia maksimilämpötilan saavuttamiseksi. Tuloksiin on kelpuutettu mittausarvot vain sellaisista mittauspisteistä, kun lämpötilaa nostettiin normaalista kiehumispisteestä maksimilämpötilaan ilman sekoitusta ja kun maksimilämpötilasta lämpötilaa laskettiin viimeiseen mittauspisteeseen, jossa vielä todettiin kiehumista.

2-molaalisen liuoksen ajossa liuos vaihtoi väriä syvävihreästä vaaleanvihreäksi lämmityksen aikana. Saostuminen tapahtui kuvan 3 mukaisesti noin 150 °C:ssa. Ajon päätyttyä reaktorin pohjalla oli selkeä sakka, kuten kuva 9 havainnollistaa. Ennen näytteenottoa liuosta sekoitettiin. Näytteessä oleva sakka liukeni huoneenlämmössä säilytettäessä.



Kuva 9. 2-molaaliseen nikkelisulfaattiliuokseen ajossa muodostunut sakka

1-molaalisen nikkelisulfaattivesiliuoksen kiehumispiste vallinneessa ilmanpaineessa oli noin 101,3 °C (1034 mbar) ja 2-molaalisen liuoksen oli noin 101,7 °C (1036 mbar). Kahlenbergin tutkimuksessa nikkelisulfaattiliuoksen kiehumispiste suhteessa puhtaan

veden kiehumispisteeseen nousi 983 mbar:n paineessa 0,45 °C:lla 0,98-molaaliselle liuokselle ja 1,19 °C:lla 2,01-molaaliselle liuokselle [14].

4.3 Tulokset

Mittausten perusteella laskettiin sulfaattiliuosten molaalisuudet, höyrönpaineen muutos natriumsulfaattiliuoksissa verrattuna puhtaan veden höyrönpaineeseen, osmoottiset kertoimet ja veden aktiivisuudet kaikissa liuoksissa sekä konsentraatioiden ja osmoottisten kertoimien epävarmuudet.

4.3.1 Molaalisuus

Liuosten konsentraatio analysoitiin ICP-AES-tekniikalla. Analyysin tulokset olivat odotetut lukuunottamatta 2.3.2011 tehtyä nikkelisulfaattiliuosta (katso taulukko 3). Tässä mitattu molaalisuus 2,25 mol/kg H₂O eroaa huomattavasti tavoitellusta konsentraatiosta 2,0 mol/kg H₂O. Todennäköisin syy näin suuren eroon on näytteenotossa tapahtunut virhe. Liuoksessa oli silloin vielä sakkaa, joten liuoksen konsentraatio ei ollut tasainen, ja näytteeseen on pipetoidessa ilmeisesti joutunut suhteellisen paljon sakkaa. Osmoottisen kertoimen laskennassa on kuitenkin käytetty liuoksen molaalisuutena 2,25 mol/kg H₂O, vaikka molaalisuus on todennäköisesti lähempänä arvoa 2,0 mol/kg H₂O. Ensimmäisen 2-molaalisen natriumsulfaattiliuoksen konsentraatiota ei voitu analysoida ICP-AES-tekniikalla, koska liuos sisälsi huoneenlämmössä myös kiteitä. Niinpä tämänkin liuoksen osalta käytettiin osmoottisen kertoimen laskuissa jälkimmäisen liuoksen konsentraatioarvoa 2,01 mol/kg H₂O.

Taulukko 3. ICP-AES-analyysin tulokset ja sulfaattiliuosten molaalisuudet standardiepävarmuudella

	pvm	Na (mol/kg liuos)	Ni (mol/kg liuos)	molaalisuus (mol/kg H ₂ O)	standardiepävarmuus (mol/kg H ₂ O)
Na ₂ SO ₄	22.2.	1,73		0,99	0,14
Na ₂ SO ₄	13.4.	1,69		0,96	0,13
Na ₂ SO ₄	27.4.	1,13		2,01	0,28
Ni(II)SO ₄	28.2.		0,89	1,03	0,12
Ni(II)SO ₄	2.3.		1,67	2,25	0,26

4.3.2 Vesiajot

Vesiajot tulokset ovat hyvin lähellä kirjallisuusarvoja lämpötila-alueella 110-174 °C (katso liite 1). Alemmissa lämpötiloissa mitatut paineet ovat selvästi korkeampia kuin kirjallisuusarvot. Alle 30 °C:n lämpötiloissa mitattu paine on jopa kaksinkertainen verrattuna kirjallisuusarvoon.

Höyrynpainemittaukset ovat vaikeita toteuttaa luotettavasti alle 10 mbar:n paineissa, niihin tulee helposti suuri systemaattinen virhe. Erot tuloksissa ovat useita kymmeniä prosentteja lähellä aineen kolmoispistettä. Kolmoispisteessä höyry, neste ja kiinteä aine ilmenevät samanaikaisesti. Veden kolmoispiste on 273,16 K ja 611 Pa. Monesti kolmoispistettä lähestyvällä alueella tulokset saadaan ekstrapoloimalla. [18; 1, s. 186]

Tuloksiin tuottaa todennäköisesti systemaattista virhettä liuokseen liuenut kaasu. Kaasun poisto keittämällä ei ole riittävä kaiken liunneen kaasun poistamiseen nesteestä. Laimealle liuokselle voidaan liunneen kaasun määrää arvioida Henryn lailla. Hapen liukenevuus veteen on suurempi kuin typen, mutta hapetta pyrittiin korvaamaan typellä typpikuplituksessa. Reaktorissa oli 450 ml vettä, joka vastaa noin 25 moolia. Liunneen kaasun määrää vedessä arvioidessa käytettiin siksi keskiarvoa $6,54 \times 10^9$ Pa Henryn vakioista hapelle $8,68 \times 10^9$ Pa ja typelle $4,40 \times 10^9$ Pa. Liunneen kaasun mooliosuudeksi nesteessä x (katso kaava 6) saatiin näin ilmanpaineessa $1,55 \times 10^5$, joka vastaa 39 mmol:a 25 mol:ssa vettä. Tätä kaasumäärää vastaava osapaine laskettiin ideaalikaasun tilanyhtälöllä ($p=nRT/V$) eri lämpötiloissa. Lasireaktorin kokonaistilavuutena käytettiin laskuissa 0,8 litraa. Liunneen kaasun jääminen systeemiin nosti painemittauksia siis arviolta 12-18 mbar välillä 25-175 °C.

Liuennut kaasu selittää osan tulosten erosta kirjallisuusarvoihin alhaisissa lämpötiloissa, mutta ei riittävästi eron ollessa yli 40 mbar. Veden kiehumista autoklaavissa ei systemaattisesti seurattu ajossa alun kiehuttamisen jälkeen, veden todettiin kiehuvan 88 °C:ssa, mutta tarkkaa kiehumisen uudelleen alkamiskohtaa ei dokumentoitu. Mitatut paineet eroavat noin 10 mbar kirjallisuusarvoista nestehöyryfaasirajalla 50 °C:seen saakka (katso liite 1). Alemmissa lämpötiloissa erot ovat niin suuria, että vesi ei ole voinut kiehua autoklaavissa faasirajaa korkeamman paineen takia. Voidaankin todeta, ettei vesiajot tulosten perusteella mitään tämän opinnäytetyön puitteissa tehtyjä mittauksia alle 50 °C:n lämpötiloissa voida pitää luotettavina.

Yli 150 °C:ssa mitatut paineet jäivät alle kirjallisuusarvojen. Kuitenkin suhteellinen virhe on vain 1 %:n luokkaa näissä yli 6 bar paineissa.

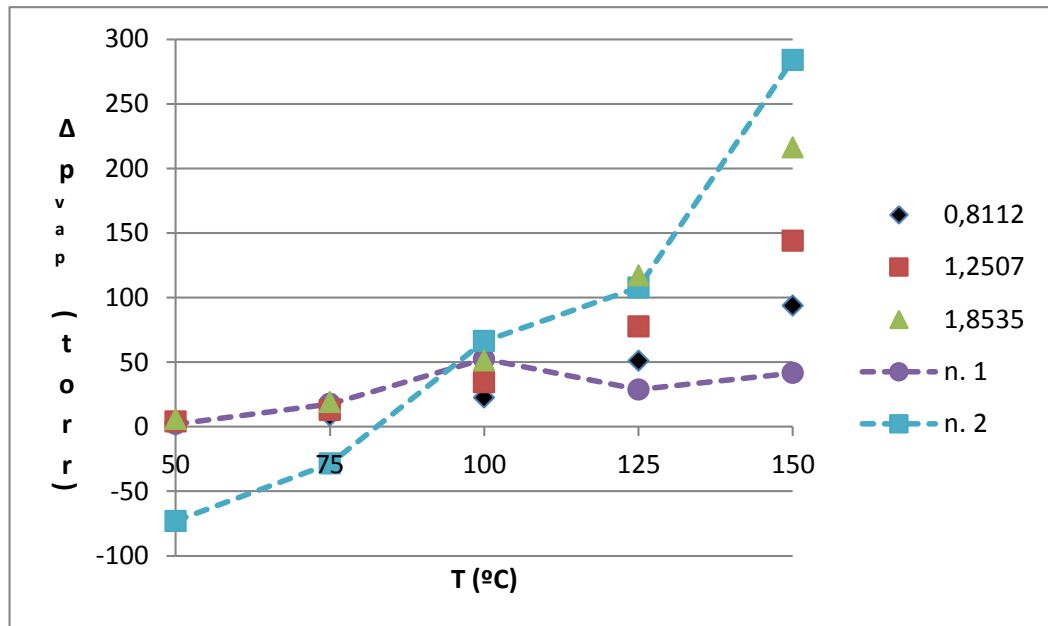
4.3.3 Natriumsulfaattiajot

Liite 2 kuvaa höyrynpaineen raakadataa mittauksista 1- ja 2-molaalisessa natriumsulfaattiliuoksessa ja kirjallisuusarvoja puhtaalle vedelle. Kuvaajien perusteella ja teorian mukaisesti natriumsulfaatin konsentraation kasvaessa höyrynpaine laskee. Tällöin siis veden aktiivisuus laskee liuoksen konsentraation kasvaessa (katso liitteet 5 ja 6).

Puhtaan veden höyrynpaineen ja natriumsulfaattiliuosten höyrynpaineen erotus on saatavilla kirjallisuuslähteestä vastaavalta lämpötila- ja konsentraatioalueelta kuin tämän opinnäytetyön koesarjat tehtiin. Kuvassa 10 verrataan näitä paine-eroja mitattuihin arvoihin eri konsentraatioilla viidessä eri lämpötilassa mittausten onnistumisen arvioimiseksi. Paine-eron tulisi olla aina positiivinen eli liuoksen paine on aina alempi kuin puhtaan veden paineen. Paine-eron tulisi myös kasvaa tasaisesti ja epälineaarisesti. Kuvassa käytetyt kirjallisuusarvot ovat samat kuin taulukossa 1 esitetyt ja mitatut arvot löytyvät liitteestä 4 sarakkeesta $\Delta p_{\text{vesiajo}}$.

Tehdyissä mittauksissa 1-molaalisella liuoksella yli 100 °C:ssa paine-ero kuitenkin laskee. Osaselityksenä tähän on todennäköisesti ajotapa. Ensimmäisellä ajokerralla sekoitus oli niin jatkuvasti päällä, että tuloksia ei saatu kuvan 10 mittauspisteistä. Jälkimmäisellä ajokerralla liuos kiehattamisen jälkeen ensin jäähdytettiin ja sitten lämmitettiin. Natriumsulfaattiliuoksen paineita yli 100 °C:ssa on kuitenkin verrattu paineisiin vesiajossa, jossa kiehattamisen jälkeen on ryhdytty lämmitykseen. Täten hystereesi on ajoissa ollut erilaista, mikä sekoittaa tuloksia.

2-molaalisen liuoksen osalta paine-ero käyttäytyy odotetusti yli 100 °C lämpötilassa, mutta menee negatiiviseksi alhaisemmissa lämpötiloissa. Tässäkin ajotapa ja sitä kautta hystereesi vaikuttavat. Liuos on kiehattamisen jälkeen ensin lämmitetty, sitten vasta jäähdytetty. Alle 100 °C:ssa liuoksen painetta on kuitenkin verrattu paineeseen vesiajossa, jossa kiehattamisen jälkeen on ryhdytty jäähdytykseen. Liuos ei ole todennäköisesti kiehunut alemmissa lämpötiloissa, eivätkä tulokset ole siksi luotettavia.



Kuva 10. Puhtaan veden höyrynpaineen kirjallisuusarvojen ja natriumsulfaattiliuosten painemittauksen ero eri konsentraatioilla: kirjallisuusarvot 0,8112 ja 1,2507 ja 1,8535 mol/kg H₂O [3] ja omat mittaukset n. 1 ja n. 2 mol/kg H₂O

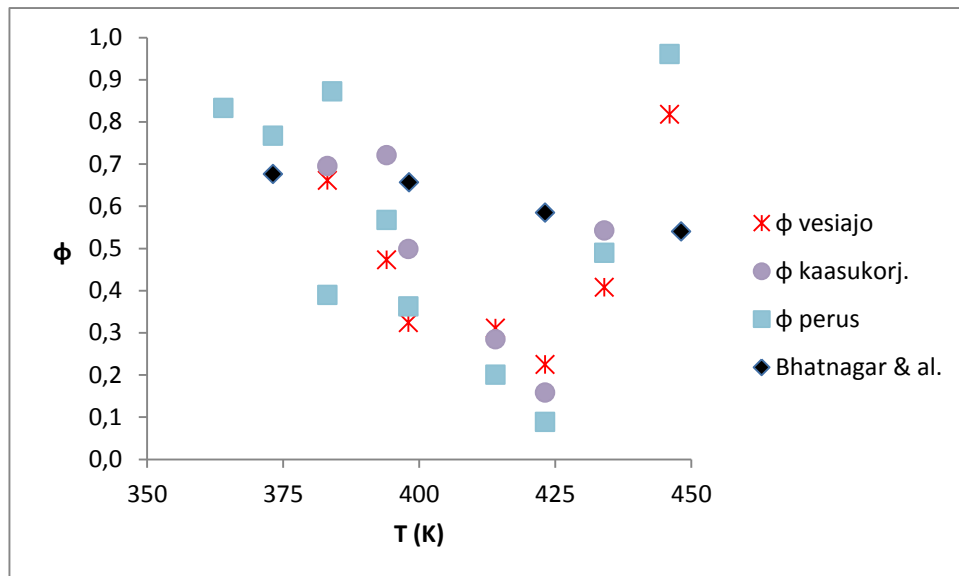
Kuvissa 11 ja 12 näkyy mittausten perusteella laskettujen osmoottisten kertoimien sijoittuminen suhteessa kirjallisuusarvoihin (katso taulukko 1). Osmoottiset kertoimet on laskettu kolmella eri tavalla:

- 1) vesiajon höyrynpainemittaus on suhteutettu liuosajon mittaukseen (liitteet 5 ja 6 Φ_{vesiajo})
- 2) veden höyrynpainearvo kirjallisuudesta on suhteutettu liuosajon mittaukseen kaasukorjauksella (liitteet 5 ja 6 $\Phi_{\text{kaasukorj}}$)
- 3) veden höyrynpainearvo kirjallisuudesta on suhteutettu liuosajon mittaukseen sellaisenaan (liitteet 5 ja 6 Φ_{perus}).

Kaikilla laskutavoilla saadut osmoottiset kertoimet on otettu mukaan kuviin. Kuvat siis kuvaavat sekä mittaustulosten vaihtelua että eri laskutapojen lopputuloksen vaihtelua.

Ero kirjallisuusarvoihin on suuri 1-molaalisella liuksella. Kirjallisuusarvot ovat vielä laskussa, minimiä ei saavuteta tällä lämpötila-alueella, vaan vasta 225 °C:ssa [4]. Tämän työn kokeiden perusteella lasketuissa osmoottisissa kertoimissa minimi sijoittuu selkeästi kuvaajan alueelle. Mitatut osmoottiset kertoimet 1-molaalisella liuksella asettuvat toisen asteen yhtälön muotoon, ja suurimman R²-arvon 0,90 saa vesiajon perusteella laskettujen osmoottisten kertoimien mukaan menevä kuvaaja. Kuvaaja saa-

vuttaa minimin noin 415 K:ssä (noin 142 °C:ssa). Selitystä minimille näin alhaisessa lämpötilassa ei ole.

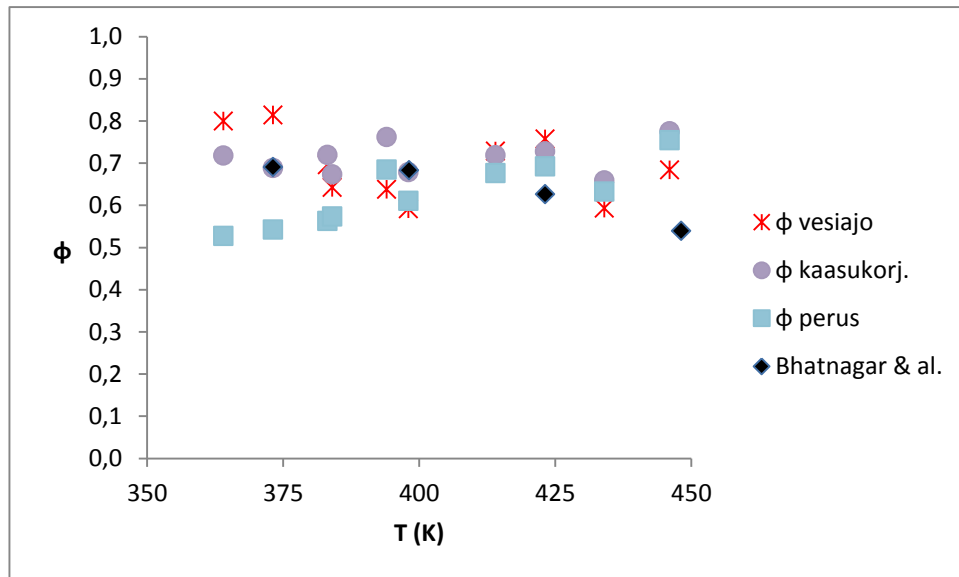


Kuva 11. Osmoottiset kertoimet 1-molaalisessa natriumsulfaattiliuoksessa

Liitteen 5 osmoottisista kertoimista 1-molaaliselle natriumsulfaatille on havaittavissa, että mittaustulokset eivät ole luotettavia alle 110 °C:ssa. Osmoottiset kertoimet saavat arvoja alueen $0 < \phi < 1$ ulkopuolella johtuen ajotavassa olleista epäjohtonmukaisuuksista. Veden aktiivisuudenkaan ei tulisi saada yhtä suurempia arvoja, näin on tapahtunut 50 °C:seen asti.

Kirjallisuuden mukaan osmoottiset kertoimet saavuttavat minimin suhteessa konsentraatioon noin 1-molaalisessa liuoksessa. Mittaukset ovat linjassa tältä osin, 2-molaalisen liuoksen osmoottiset kertoimet ovat suurempia kuin 1-molaalisen liuoksen vastaavissa lämpötiloissa (katso liitteet 5 ja 6).

Tässä opinnäytetyössä lasketut 2-molaalisen liuoksen osmoottiset kertoimet vastaavat merkittävästi paremmin kirjallisuusarvoja kuin 1-molaalisen liuoksen. Tosin osmoottiset kertoimet ja veden aktiivisuus saavat epäuskottavia arvoja alle 90 °C:ssa. Minimipistettä lämpötilan suhteen ei saavuteta kuvan 12 alueella. Kuitenkaan liitteen 6 laskuissa osmoottinen kerroin ei selkeästi pienene lämpötilan kasvaessa, kuten kirjallisuudessa esitetään.



Kuva 12. Osmoottiset kertoimet 2-molaalisessa natriumsulfaattiliuoksessa

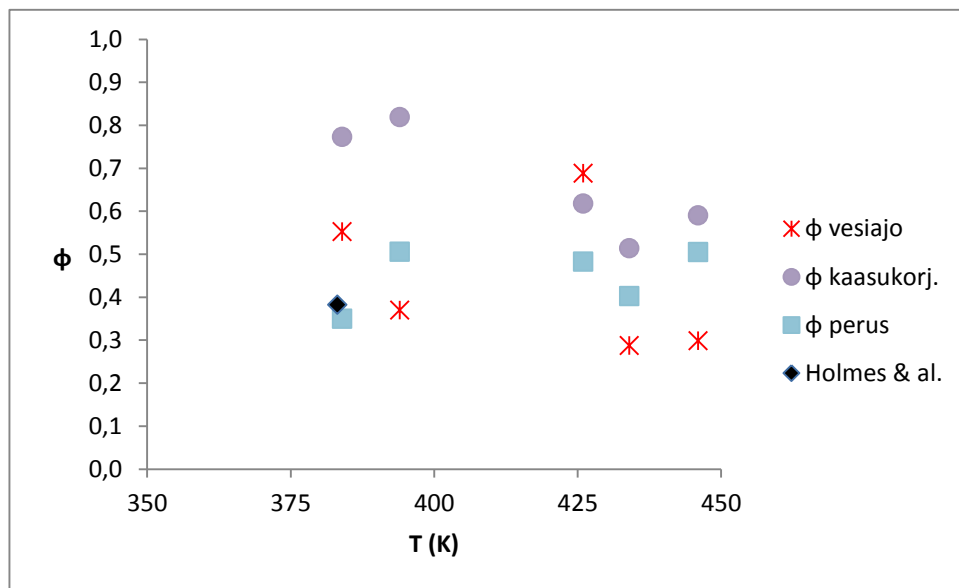
2-molaalisen natriumsulfaattiliuoksen käytös erosi ajoissa: ensimmäisen ajon liuokseen muodostui kiteitä huoneenlämmössä, kun taas toisen ajon liuoksessa natriumsulfaatti pysyi kokonaisuudessaan liuenneena. Tästä voi päätellä, että ensimmäisen ajon liuos oli väkevämpi kuin jälkimmäisen ajon. Natriumsulfaatin liuokoisuus kasvaa merkittävästi lämpötila-alueella 20-30 °C ollen 1,34 mol/kg H₂O 20 °C:ssa, 1,96 mol/kg H₂O 25 °C:ssa ja 2,90 mol/kg H₂O 30 °C:ssa [23, s. 357]. Tällöin pienikin ero konsentraatiossa voi johtaa kiteiden muodostumiseen. Kuitenkin höyrynpainemittaukset antoivat hyvin vastaavat tulokset kummassakin ajossa, ja siksi molempien ajojen tuloksia on käytetty niissä mittauspisteissä, joissa niitä on ollut saatavissa (katso liite 6).

4.3.4 Nikkelisulfaattiajot

Liite 3 kuvaa höyrynpaineen raakadataa mittauksista 1- ja 2-molaalisessa nikkelisulfaattiliuoksessa ja kirjallisuusarvoja puhtaalle vedelle. Kuvaajien perusteella ja teorian mukaisesti nikkelisulfaattiliuoksen höyrynpaine on alempi kuin puhtaan veden. Konsentraation kasvaessa höyrynpaine ei kuitenkaan merkittävästi muutu, kuten natriumsulfaatilla. Tähän on oletettavasti kaksi osatekijää: saostuminen ja entropia. Nikkelisulfaatti saostuu korkeissa lämpötiloissa väkevässä liuoksissa, jolloin kiinteänä aineena oleva nikkelisulfaatti ei vaikuta liuoksen höyrynpaineeseen. Natriumsulfaattimolekyylin liuetessa liuokseen tulee 3 ionia ja nikkelisulfaatin tapauksessa 2 ionia. Nikkelisulfaatti-

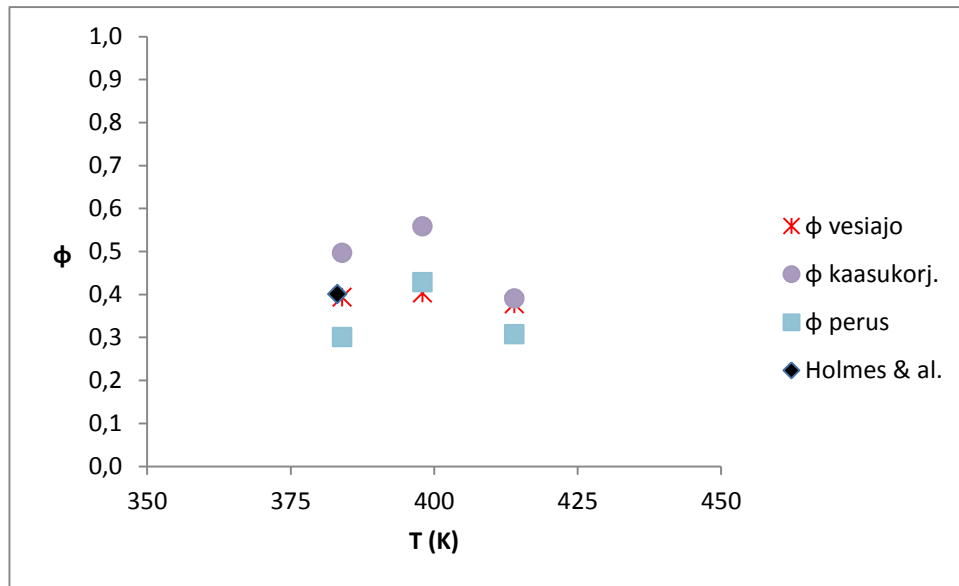
liuoksen entropia siis kasvaa vähemmän, jolloin höyrynpaineekin laskee vähemmän kuin natriumsulfaatilla.

Kuvissa 13 ja 14 näkyy mittausten perusteella laskettujen osmoottisten kertoimien sijoittuminen. Kolmella eri tavalla lasketut osmoottiset kertoimet löytyvät liitteestä 7. Koska 1-molaalisen liuoksen kertoimien vaihteluväli on niin suuri ja ne sijoittuvat pääasiassa selkeästi kirjallisuusarvoa 0,382 110 °C:ssa ylemmäs, eivät mittaukset vaikuta onnistuneilta tältä osin.



Kuva 13. Osmoottiset kertoimet 1-molaalisessa nikkelisulfaattiliuoksessa

2-molaalisen liuoksen sakkautuminen näkyy selkeästi myös osmoottisissa kertoimissa, jotka eivät saa mielekkäitä arvoja yli 140 °C:ssa (katso liite 7). Havainto vastaa nikkelisulfaatin liukoisuuskäyrää, koska 2-molaalinen $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alkaa saostua noin 150 °C:ssa (katso kuva 3). Tästä syystä korkeamman lämpötilan kertoimia ei ole esitetty kuvassa 14. Lämpötila-alueella 110-140 °C osmoottiset kertoimet, varsinkin suhteessa vesiajon höyrynpaineisiin lasketut, ovat lähellä ainoaa tiedossa olevaa yli 100 °C:n kirjallisuusarvoa 0,401 110 °C:ssa. Syynä tulosten parempaan tasoon saattaa olla sekoi- tuksen vähäisempi käyttö jälkimmäisessä nikkelisulfaattijossa.



Kuva 14. Osmoottiset kertoimet 2-molaalisessa nikkelisulfaattiliuoksessa

Mittausten perusteella ei pystytty vahvistamaan, pienenevätkö osmoottiset kertoimet nikkelisulfaattiliuoksessa lämpötilan kasvaessa kuten oletus on. 1-molaalisella liuoksella kertoimien pienenemistä on kuitenkin havaittavissa liitteen 7 arvoista lämpötila-alueella 120-160 °C.

Veden aktiivisuusarvot vastasivat kohtuullisesti kirjallisuusarvoja 110 °C:ssa (katso a_{vesiajo} ja a_{perus} 384 K:ssa liitteessä 7).

4.3.5 Mittausepävarmuus

Referenssiarvoina käytettiin puhtaan veden höyrynpainetta höyry- ja nestefaasin rajalla eli kiehumispisteessä, joten liuoksen kiehumisen mittausten aikana oli olennaista. Tässä opinnäytetyössä liuos kiehui kaikissa yli 100 °C:ssa huomioituissa mittauspisteissä, mutta alle 100 °C:n lämpötiloissa kiehumisen seuraaminen jäi puutteelliseksi. Siten tulosten luotettavuus matalissa lämpötiloissa, etenkin alle 75 °C:ssa, on tästä syystä alhainen.

Lämpötila- ja paineanturien epätarkkuudesta johtuen tulokset sisältävät todennäköisesti systemaattista virhettä. Paineanturin mittaustarkkuus heikkenee jo huoneenlämpöä korkeammassa lämpötiloissa. Tämän takia opinnäytetyön mittaustuloksia voidaan pitää vain suuntaa-antavina. Liitteen 1 puhtaan veden mittaustuloksista verrattuna

kirjallisuusarvoihin saa käsityksen painemittausten onnistumisesta. Systemaattisen virheen vaikutusta koetettiin vähentää siten, että osmoottisen kertoimen ja veden aktiivisuuden laskennassa puhtaan veden höyrynpaineen kirjallisuusarvon sijasta käytettiin omissa kokeissa saatuja mittaustuloksia. Nikkelin osalta tällä laskutavalla päästiinkin hieman lähemmäs osmoottisen kertoimen kirjallisuusarvoja.

Jotta fluidin ominaisuuksia voidaan luotettavasti mitata, fluidin lämpötilan, paineen ja kemiallisen koostumuksen tulee olla kauttaaltaan sama eikä kemiallinen koostumus saa muuttua [19, s. 29]. Tulosten laadun kannalta olisi ollut hyvä antaa reaktorin lämpötilan stabiloitua ennen mittauksia, mutta ajojen pitkän keston takia tätä ei tehty. Lämpötilan muutoksista johtuvien satunnaisvirheiden eliminoimiseksi laskelmissa päädyttiin käyttämään usean mittauspisteen keskiarvoa. Kaikissa painetuloksissa on huomioitu painemittaukset 0,1 K:n lämpötilaväliltä ja laskettu mitatuille paineille keskiarvo ja keskihajonta. Esimerkiksi lämpötilan 348 K painelukema on keskiarvo 347,95-348,05 K lämpötilaväliltä olevista painemittauksista. Höyrynpaine ei riipu lineaarisesti lämpötilasta, mutta koska lämpötila-anturin tarkkuus ilmoitetaan olevan vain alle ± 1 °C, mnettelyn arvioitiin parantavan tulosten luotettavuutta. Paineiden standardiepävarmuus saatiin käytettyjen mittaustulosten keskihajonnasta. Keskihajonnat olivat pieniä, paria poikkeusta lukuunottamatta ne jäivät alle 10 mbar:n.

Liuosten konsentraatiomittaukset tehtiin ulkopuolisessa laboratoriossa, joka ilmoitti ICP-AES-analyysin mittausepävarmuudeksi natriumille 15 % ja nikkelille 10 % luottamustasolla 95 %. Molaalisuuden laskemista varten näytteen tilavuus myös mitattiin, ja tämän mittauksen epävarmuudeksi arvioitiin laboratoriossa 13 %:ksi. Taulukossa 3 on laskettu näistä mittausepävarmuuksista standardiepävarmuus molaalisuustuloksille [13, s. 12].

Systemaattista virhettä epäiltiin aiheuttavan liuokseen liunneen kaasun, minkä takia osmoottisia kertoimia ja veden aktiivisuuksia laskettiin myös siten, että liunneen kaasun vaikutus yritettiin eliminoida. Tämä laskutapa ei osoittautunut tuovan erityistä etua.

Kaavoilla 8 ja 9 laskettiin yhdistetyt standardiepävarmuudet osmoottisille kertoimille Φ_{perus} ja Φ_{vesiajo} . Osmoottiselle kertoimelle $\Phi_{\text{kaasukorj}}$ ei laskettu erikseen standardiepä-

varmuutta, vaan sille pätee sama arvo kuin φ_{perus} :lle on laskettu. Arvot löytyvät liitteistä 5, 6 ja 7. Keskimääräinen yhdistetty standardiepävarmuus oli luokkaa 0,1 eli sangen suuri ottaen huomioon osmoottisen kertoimen saavan arvoja vain välillä $0 < \varphi < 1$. Pienimmät epävarmuudet osmoottiselle kertoimelle olivat 2-molaalisessa nikkelisulfaattiliuoksessa.

Oletettavaa oli, että yhdistetty standardiepävarmuus $\Delta\varphi_{\text{vesiajo}}$ saa suurempia arvoja kuin $\Delta\varphi_{\text{perus}}$, koska $\Delta\varphi_{\text{vesiajo}}$:n laskussa on yksi epävarmuutta aiheuttava tekijä enemmän. Kuitenkaan omien veden höyrynpainemittaustulosten käyttäminen ei merkittävästi kasvattanut yhdistettyä standardiepävarmuutta osmoottisille kertoimille 2-molaalisissa liuoksissa. 1-molaalisille liuoksille, varsinkin nikkelisulfaatille, veden höyrynpaineen kirjallisuusarvon käyttäminen osmoottisten kertoimien laskussa tuotti odotusten mukaisesti pienemmän epävarmuuden kuin omien veden höyrynpainemittaustulosten käyttäminen.

4.4 Suositukset höyrynpainemittausten koejärjestelylle

Höyrynpainemittausten tasoa voidaan parantaa sekä muuttamalla mittausten tekotapaa että hankkimalla mittauksiin paremmin soveltuvaa laitteistoa.

4.4.1 Ajotapamuutokset

Koeajoja tehtiin tietoisesti useammalla eri tavalla, jotta voitaisiin tehdä johtopäätöksiä sopivasta ajotavasta myöhempiä mittauksia varten. Seurauksena oli erilainen hystereesi ja tulosten vertailun vaikeutuminen.

Jatkossa suositeltavaa on tehdä kaikki ajot samalla tavalla. Liuoksen normaalin kiehumispisteen ylä- ja alapuolelle sijoittuvista lämpötila-alueista kannattaa tehdä erilliset mittaussijat hystereesin minimoimiseksi. Kun halutaan tuloksia liuoksen normaalin kiehumispisteen yläpuolelta, viedään liuos kiehumispisteestä ajon tai reaktorin maksimilämpötilaan ja sitten jäähdytetään huoneenlämpöön. Kun halutaan tuloksia liuoksen normaalin kiehumispisteen alapuolelta, viedään liuos kiehumispisteestä ajon minimilämpötilaan, sitten takaisin normaaliin kiehumispisteeseen ja lopuksi jäähdytetään huoneenlämpöön.

Koska paine-eroa määritettäessä referenssiarvoina käytetään puhtaan veden höyrynpainetta kiehumispisteessä, liuoksen kiehumisen mittausten aikana on olennaista mittauksien kelpuuttamiseksi. Kiehumisen alkamis- ja loppumispisteet on siis tarkasti dokumentoitava ja mittausdata otettava huomioon vain kiehumisen ajalta tuloksia laskettaessa.

Sekoitus voimistaa hystereesiä, joten sen käyttöä tulisi välttää höyrynpainemittauksissa. Sekoitusta kannattaa käyttää vain hetkellisesti maksimilämpötilan saavuttamiseksi.

Höyrynpainemittauksissa on syytä pitää lämpötila halutussa mittauspisteessä noin 30 minuuttia. Näin saadaan reaktorissa olevan liuoksen lämpötila kauttaaltaan tasaiseksi, ja siten myös lämpötila-anturin mittaustulos pysyy stabiilina. Tämä pidentää olennaisesti ajojen kestoa ja vaatii haluttujen mittauspisteiden etukäteisvalintaa. Käytössä olevien termostaattien stabiilius on riittävä höyrynpainemittauksille: lasireaktorin termostaatin stabiilius on $\pm 0,02$ °C ja titaanireaktorin lämpötilan ohjausyksikön stabiilius on $\pm 0,03$ °C [10; 6].

Nikkelisulfaattiliuoksille mittauksia tehtäessä on ajon lämpötila-alue valittava suhteessa konsentraatioon siten, ettei sakkaa ala muodostua, jollei tavoitteena ole varta vasten tutkia kylläisen liuoksen höyrynpainetta. Sakan muodostuminen ajon aikana tekee tuloksista vertailukelvottomia sakan muodostumisajankohdasta eteenpäin.

4.4.2 Laitteistovaatimukset

Autoklaavin lämpötila-antureiden tarkkuus on ilmoitettu olevan vain alle ± 1 °C reaktorien sallimissa lämpötiloissa. Tämä ei ole riittävä tarkkuus osmoottisten kertoimien laskemiseen. Yli 100 °C:ssa asteenkin virhe tarkoittaa vähintään 30 mbar virhettä painelukemassa. Anturien tarkkuus tulisi olla vähintään tasoa $\pm 0,05$ °C. Esim. veden höyrynpaine on 4,76 bar 423,15 K:ssa (150 °C:ssa) ja 4,87 bar 424 K:ssa eli 0,85 K:n ero lämpötiloissa aiheuttaa 0,11 bar paine-eron. Kirjallisuusarvo osmoottiselle kertoimelle 1-molaalisessa natriumsulfaattiliuoksessa on 0,584 150 °C:ssa. Tämä vastaa sulfaattiliuokselle painetta 4,61 bar. Jos lämpötila-anturin epätarkkuudesta johtuen oikea läm-

pötilä onkin 0,85 K mitattua arvoa korkeampi, liuoksen paine onkin todennäköisesti 4,72 bar, joka vastaa osmoottista kerrointa 0,156 verrattuna 4,76 bar paineeseen.

Jos autoklaaviin ei hankita tarkempia lämpötila-antureita, niin Pt100-antureille voidaan tehdä ainakin monipistekalibrointi. Lasireaktorin termostaattiin yhdistetyn anturin mittalukemaa voidaan korjata viiden eri pisteen avulla. Tällaisen kalibroinnin jälkeen luotettavin tulos saataisiin lasireaktorin termostaatin Pt100:sta eikä ohjausyksikön Pt100:sta kuten nyt. Ohjausyksikköön ja titaanireaktorin termostaattiin yhdistetyille Pt100-antureille voidaan antaa vain yksi poikkeama-arvo.

Lasireaktorin paineanturin tarkkuus on huoneenlämmössä $\pm 0,5$ %, mutta 80 °C:ssa tarkkuus on enää vain $\pm 2,5$ % mittausalueesta eli ± 425 mbar. Näin epätarkalla paineanturilla ei ole mielekästä tehdä kvantitatiivista tutkimusta höyrynpaineista. Tällaisella virhemarginaalilla voidaan luotettavasti tehdä vain kvalitatiivista tutkimusta, kuten liitteissä 2 ja 3 havainnollistettu höyrynpaineen laskun yleinen riippuvuus konsentraatiosta. Titaanireaktorin paineanturin tarkkuus on parempi ± 90 mbar, mutta sekään ei ole riittävä, ja mittausalue alkaa 1000 mbar:sta. Toivottavaa siis on, että lasireaktoriin hankitaan parempi paineanturi. Sopiva tarkkuus olisi ± 5 mbar 200 °C:seen asti.

Sulfaattiliuosten höyrynpainetutkimuksissa on käytetty konsentraation määrittämiseen gravimetristä analyysiä bariumsulfaatilla, jolloin ollaan päästy konsentraation mittauserävarmuudessa tasolle 0,1 % [3; 4; 9]. Tässä työssä käytetyn ICP-AES-tekniikan mittauserävarmuus konsentraatiolle on suuri, ja tekniikan sopivuus tällaiseen tutkimukseen on syytä kyseenalaistaa. Jos tekniikkaa halutaan jatkossakin käyttää konsentraation määrittämiseen, mittauserävarmuutta voi pienentää tekemällä liuoksen tiheyden mittauksen omatoimisesti ennen näytteen lähetystä ICP-AES-analyysiin. Tekniikan rajoitteena on myös analyysin tapahtuminen huoneenlämmössä. Jos liuosten höyrynpainemittauksia tehdään sellaisella konsentraatiolla, että liuos on huoneenlämmössä kylläinen, ICP-AES-tekniikkaa ei voida käyttää.

Luotettavien höyrynpainemittausten tekemiseksi näytteistä pitää saada täysin kaasutomia. Opinnäytetyössä käytettyä kiehuttamista ei ole pidetty aiemmissa Bhatnagarin ja Campbellin natriumsulfaattiliuosten höyrynpainemittauksissa riittävänä toimenpiteenä tähän.

Yleisin tapa kaasun poistoon on syklinen jäädytys-pumppaus-sulatus. Tällöin tutkittava liuos jäädytetään esim. nestemäisellä typellä, jäätyneestä aineesta poistunut kaasu tyhjenetään systeemistä ja sitten aine sulatetaan. Tämä toistetaan useita kertoja. Koska lasireaktorin termostaatin silikoniöljyn lämpötila-alueen alaraja on -20 °C , termostaattia voisi mahdollisesti käyttää liuosten jäädyttämiseen ja sulatukseen. Liuoksen jäätympiste on kuitenkin selvästi alempi kuin puhtaan veden, koska liuoksen suurempi entropia vaatii alemman lämpötilan nesteen ja kiinteän faasin välisen tasapainon saavuttamiseksi [1, s. 223]. On siis testattava, pystytäänkö termostaatilla saavuttamaan riittävä lämmönsiirto lasireaktoriin, jotta esim. 1-molaalisen nikkelisulfaattiliuoksen jäätympiste noin -2 °C saavutetaan [14]. Jos tämä onnistuisi, lisäksi tarvittaisiin tyhjiöpumppu kaasun tyhjentämiseen reaktorista jäädytyksen jälkeen.

Muita tapoja poistaa nesteeseen liuennut kaasu ovat kaasunpoisto ultraäänellä, tislamalla tai suodattamalla tyhjiöpumpun avulla [4; 18]. Nämä tavat vaativat kukin omanlaisensa laitteiston.

5 Yhteenveto ja johtopäätökset

Työssä otettiin käyttöön Aalto-yliopiston Materiaalitekniikan laitokselle hankittu autoklaavikokonaisuus. Kokoonpanoon kuuluu kaksi reaktoria, kaksi termostaattia, sykloni sekoittiminen, erilaisia instrumentteja ja ohjausyksiköitä sekä mittausdatan tallennusohjelmisto.

Autoklaavia testattiin molemmilla reaktoreilla, ja laitteiston toimintaa havainnoitiin testauksen aikana. Lämmönsiirtoa reaktoriin ohjattiin sekä manuaalisesti että ohjelmallisesti. Reaktorin vaihtoa harjoiteltiin. Osana käyttöönottoa tehtiin höyrynpainemittauksia sulfaattiliuoksille. Autoklaaville kirjoitettiin tämän perusteella käyttöohjeet. Käyttöönottoon kului neljä kalenterikuukautta.

Höyrynpainemittaukset konkretisoivat laitteiston käytön haasteita. Suurimmat haasteet mittauksissa aiheutuivat lasireaktorin tehottomasta lämmönsiirrosta, hystereesin esiintymisestä systeemissä, sekoittimen liikkuvuudesta sekä paine- ja lämpötila-antureiden

alhaisesta tarkkuudesta. Lämmönsiirron tehottomuus pidensi ajoaikoja niin paljon, että varsinaisia koeajoja ei saatu tehtyä kuin yhdeksän: 3 ionivaihdetulla vedellä, 4 natrium- ja 2 nikkelisulfaattiliuoksella. Samasta syystä tavoitteeksi asetettua 180 °C:n lämpötilaa ei saavutettu lasireaktorilla, vaan parhaimmillaan päästiin 174 °C:seen. Sekoitus aiheutti vuotoa reaktorista ja hystereesiä heikentäen molemmilla tavoilla tulosten tasoa. Hystereesin takia ajojen mittausdatasta voitiin hyväksyä vain osa tulosten laskentaan. Antureiden epätarkkuus vaikeutti mielekkäiden tulosten saamista.

Vedelle ja natriumsulfaattiliuoksille tehtiin höyrynpainemittauksia lämpötila-alueella noin 20-170 °C. Nikkelisulfaattiliuoksille mittauksia ehdittiin tekemään vain alueelta 100-170 °C. Opinnäytetyön laskuihin kelpuutettiin yli 100 °C:n alueelta vain sellaiset mittauspisteet, joissa neste kiehui. Matalammista lämpötiloista liuoksen kiehumisen alkamis- ja loppumispisteitä ei ollut dokumentoitu, mikä heikentää tämän mittausdatan arvoa merkittävästi.

Koeajoja tehtiin eri tavoilla sopivan koejärjestelyn löytämiseksi myöhempiä mittauksia varten. Mittaustulosten analysoinnin jälkeen tulevat höyrynpainemittaukset suositellaan tehtävän erillisillä ajoilla liuoksen normaalin kiehumispisteen ylä- ja alapuolella minimoiden sekoituksen käyttö. Liuoksen kiehumisen alkamis- ja loppumispisteet tulee tarkkaan dokumentoida tulosten luotettavuuden parantamiseksi. Nesteeseen liunneen kaasun poistamiseksi suositellaan käytettäväksi muitakin keinoja kuin kiehuttamista. Tarkempien paine- ja lämpötila-anturien hankintaa ehdotetaan jatkomittauksiin. Nikkelisulfaattiliuoksen väkevyys on otettava huomioon ajon lämpötila-aluetta valitessa suunnittelemattoman saostumisen välttämiseksi.

Opinnäytetyön teoriaosassa käsiteltiin mittauksiin liittyneet käsitteet höyrynpaine, kiehuminen ja energian muutokset systeemissä sekä esitettiin eri tapoja aineen aktiivisuuden laskemiseksi höyrynpaineen avulla. Teoriaosassa on myös esitelty kirjallisuudesta löytyneet arvot vastaavista tutkimuksista natrium- ja nikkelisulfaattiliuoksille.

Kokeellisesti saatua höyrynpainedataa käytettiin osmoottisten kertoimien ja veden aktiivisuuden laskuun. Osmoottiset kertoimet ja veden aktiivisuus laskettiin kolmella eri tavalla. Peruskaavan lisäksi otettiin kaksi muuta tapaa mukaan, tavoitteena kompen-

soida niillä koejärjestelystä aiheutuvia häiriötekijöitä mittausdataan. Mikään näistä tavoista ei erottunut selkeästi edukseen.

Natriumsulfaattiliuosten höyrynpainemittausten tavoitteena oli verrata saatuja tuloksia kirjallisuusarvoihin mittausten onnistumisen arvioimiseksi. Tavoite toteutui, koska kirjallisuusarvoihin vertaaminen toi selkeästi esille liuoksen normaalia kiehumispistettä matalammissa lämpötiloissa koejärjestelyssä ja ajotavoissa esiintyneet ongelmat. Mielikkäitä tuloksia osmoottiselle kertoimelle saatiin 1-molaaliselle liuokselle vain lämpötiloissa 110 °C ja 160 °C ja 2-molaaliselle liuokselle lämpötila-alueella 100-160 °C.

Nikkelisulfaattiliuosten osalta tavoitteena oli myös saada alustavia tuloksia osmoottiselle kertoimelle ja veden aktiivisuudelle useammasta lämpötilasta kuin kirjallisuudesta oli löydettävissä: 25 °C ja 110 °C. Tässä onnistuttiin vain rajallisesti, koska mittauksia ei tehty liuoksen normaalia kiehumispistettä matalammissa lämpötiloissa ja korkeammassa lämpötiloissa saostuminen tuotti ongelmaa. Alustavia tuloksia saatiin 1-molaaliselle liuokselle lämpötila-alueella 110-170 °C ja 2-molaaliselle liuokselle lämpötila-alueella 110-140 °C.

Tämän insinööriyön tuloksena Materiaalitekniikan laitokselle hankittu autoklaavi otettiin käyttöön, autoklaaville kirjoitettiin käyttöohjeet, laskettiin osmoottisia kertoimia natrium- ja nikkelisulfaattiliuoksille autoklaavilla ajettujen kokeiden perusteella ja annettiin suosituksia tulevien höyrynpainemittausten tekotavoista autoklaavilla.

Lähteet

- 1 Atkins P. 1995. Physical Chemistry. Oxford: Oxford University Press.
- 2 Azimi G., Papangelakis V., Dutrizac J. 2007. Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 260, s. 300-315.
- 3 Bhatnagar O. & Campbell A. 1981. Osmotic and activity coefficients of sodium sulphate in water from 50 to 150 °C. *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 59, s. 123-126.
- 4 Bhatnagar O. & Campbell A. 1982. Osmotic and activity coefficients of sodium sulphate in water from 150 to 250 °C. *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 60, s. 1754-1758.
- 5 Bruhn G., Gerlach J., Pawlek F. 1965. Löslichkeit von Salzen und Gasen in Wasser. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 337, s. 68–79.
- 6 Büchi. 2010. Documentation ecoclave. Uster: Büchi.
- 7 Engineering Toolbox. Convective Heat Transfer. Verkkodokumentti. <http://www.engineeringtoolbox.com/convective-heat-transfer-d_430.html>. Luettu 24.5.2011.
- 8 Frosch M., Bilde M., Nielsen O. 2010. From Water Clustering to Osmotic Coefficients. *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 114, s. 11933-11942.
- 9 Holmes H. & Mesmer R. 1983. Isopiestic studies of aqueous solutions at elevated temperatures VII. MgSO₄ and NiSO₄. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 15, s. 709-719.
- 10 Huber. 2010. Circulation Thermostat Operating Manual. Huber.
- 11 IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 2010. IUPAC Gold Book. Verkkodokumentti. <<http://goldbook.iupac.org/O04342.html>>. 22.12.2010. Luettu 24.5.2011.
- 12 Jalkanen H., Holappa L., Heikinheimo E., Paderin S., Ryzonkov D., Serov G. 2010. Thermodynamics, kinetics and calculations on metallurgical processes. Moskova: Misis.
- 13 JCGM. 2008. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement. Verkkodokumentti. <http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf>. Syyskuu 2008. Luettu 15.5.2011.
- 14 Kahlenberg L. 1901. Theory of Electrolytic Dissociation as Viewed in the Light of Facts Recently Ascertained. *Bulletin of the University of Wisconsin, Science Series No. 4*, s. 339-392.

- 15 Keskinen, Kari. 1989. Kemian laitetekniikan taulukoita ja piirroksia. Helsinki: Otatieto.
- 16 Kyle B. G. 1999. Chemical and Process Thermodynamics. New Jersey: Prentice Hall.
- 17 Linke W., Seidell A. 1965. Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds Vol. II. Washington DC: American Chemical Society.
- 18 Ruzicka K., Fulem M., Ruzicka V. 2008. Vapor Pressure of Organic Compounds: Measurement and Correlation. Verkkodokumentti. <http://www.vscht.cz/fch/Kvetoslav.Ruzicka/ICTP_VaporPressureGroup.pdf>. 7.5.2008. Luettu 27.5.2011.
- 19 Sherwin, Keith. 1993. Introduction to Thermodynamics. Lontoo: Chapman & Hall.
- 20 Society for Amateur Scientists. 2004. Engineering Material Properties Arranged by Material. Verkkodokumentti. <<http://www.sas.org/engineerByMaterial.html>>. 2004. Luettu 24.5.2011.
- 21 Soppela, Johanna. 2009. Työturvallisuus autoklaavien käytössä. Promaint 3/2009, s. 58-59.
- 22 Tikkanen, Matti. 1990. Helppoa termodynamiikkaa. Helsinki: Otatieto.
- 23 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A 24. 1993. VCH Publishers.
- 24 US Geological Survey. 2009. ICP Technique Description. Verkkodokumentti. <<http://minerals.cr.usgs.gov/gips/na/5process.html>>. 12.3.2009. Luettu 25.5.2011.
- 25 Wagner W. & Pruß A. 2002. Thermodynamic Properties of Ordinary Water. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 31, No. 2, s. 387-535.
- 26 Wikipedia. 2011. Titanium. Verkkodokumentti. <<http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium>>. 23.5.2011. Luettu 24.5.2011.

**Liite 1. Puhtaan veden höyrynpaineen kirjallisuusarvojen vertailu
mitattuihin arvoihin**

T (K)	p_{vap}^* (bar)	p_{vap} (bar)	s_p (bar)	lkm	Δp (bar)	kaasukorj.	Δp_k (bar)
298,0	0,03142	0,079	0,0005	8	-0,048	0,012	-0,036
304,0	0,04459	0,087	0,0005	7	-0,042	0,012	-0,030
* 323,15	0,124	0,134	0,0024	4	-0,010	0,013	0,003
324,0	0,12882	0,135	0,0022	15	-0,006	0,013	0,007
334,0	0,20744	0,213	0,0025	3	-0,006	0,013	0,007
348,0	0,38354	0,397	0,0014	8	-0,014	0,014	0,000
364,0	0,72478	0,747	0,0012	10	-0,022	0,014	-0,008
* 373,15	1,013	1,043	0,0010	20	-0,030	0,015	-0,015
374,0	1,0453	1,061	0,0042	2	-0,016	0,015	-0,001
* 383,15	1,43	1,451	0,0038	5	-0,021	0,015	-0,006
384,0	1,4752	1,486	0,0040	3	-0,011	0,015	0,004
394,0	2,0486	2,038	0,0114	3	0,010	0,016	0,026
398,0	2,3117	2,307	0,0045	5	0,005	0,016	0,021
414,0	3,7032	3,724	0,0050	9	-0,021	0,016	-0,005
* 423,15	4,76	4,794	0,0049	2	-0,034	0,017	-0,017
424,0	4,8711	4,898	0,0086	5	-0,026	0,017	-0,009
426,0	5,1367	5,176	0,0056	5	-0,039	0,017	-0,022
434,0	6,3172	6,290	0,0050	6	0,027	0,017	0,044
446,0	8,4826	8,418	0,0080	19	0,065	0,018	0,083

Sarakkeet:

T (K) = lämpötilat

p_{vap}^* (bar) = puhtaan veden höyrynpaineet [25; *:llä merkityt lämpötilat 15]

p_{vap} (bar) = mittaustulokset yhdistettynä 3 eri ajosta

s_p (bar) = mittausten keskihajonta

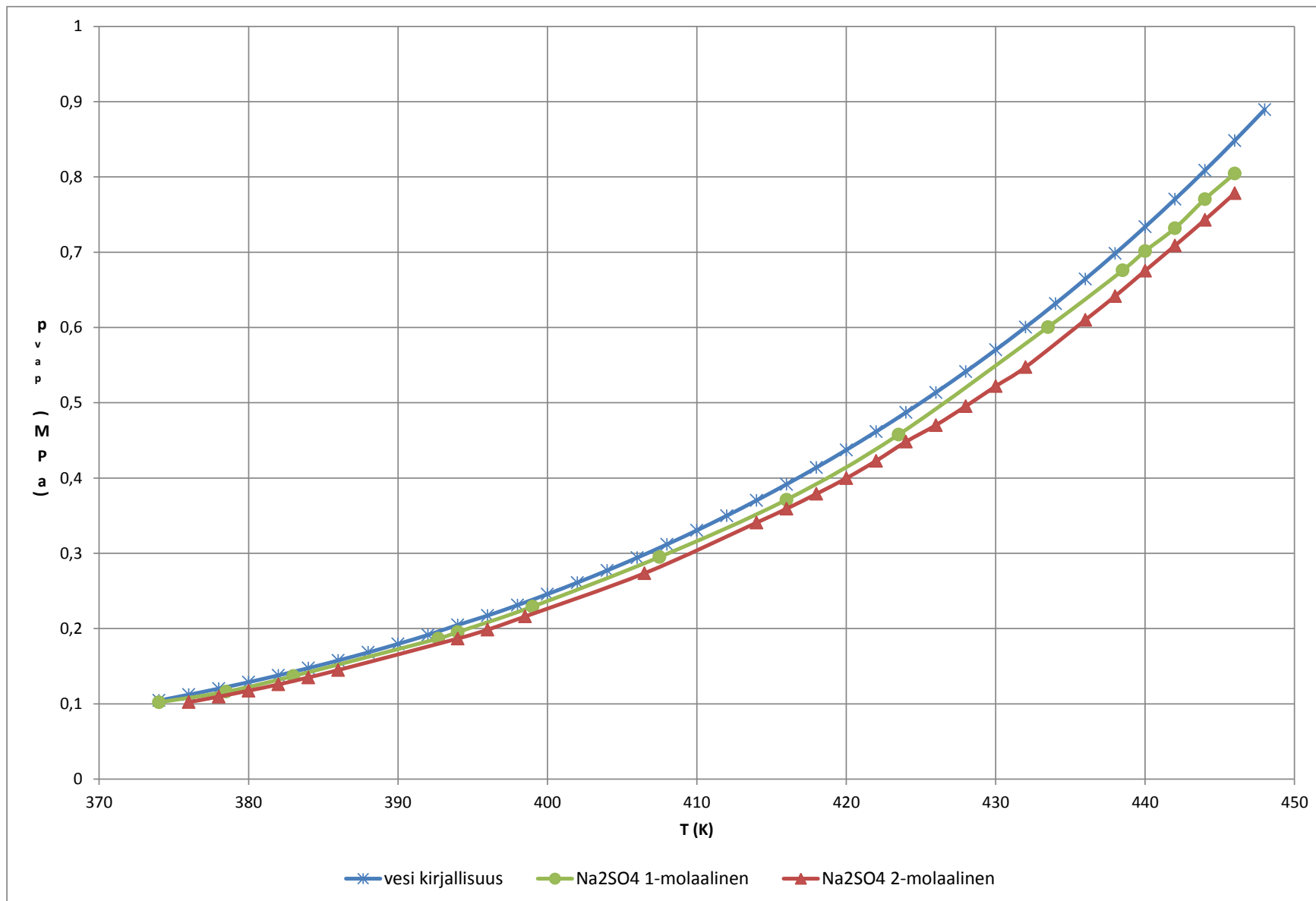
lkm = mittauslukumäärä

Δp (bar) = puhtaan veden höyrynpaine – mitattu höyrynpaine

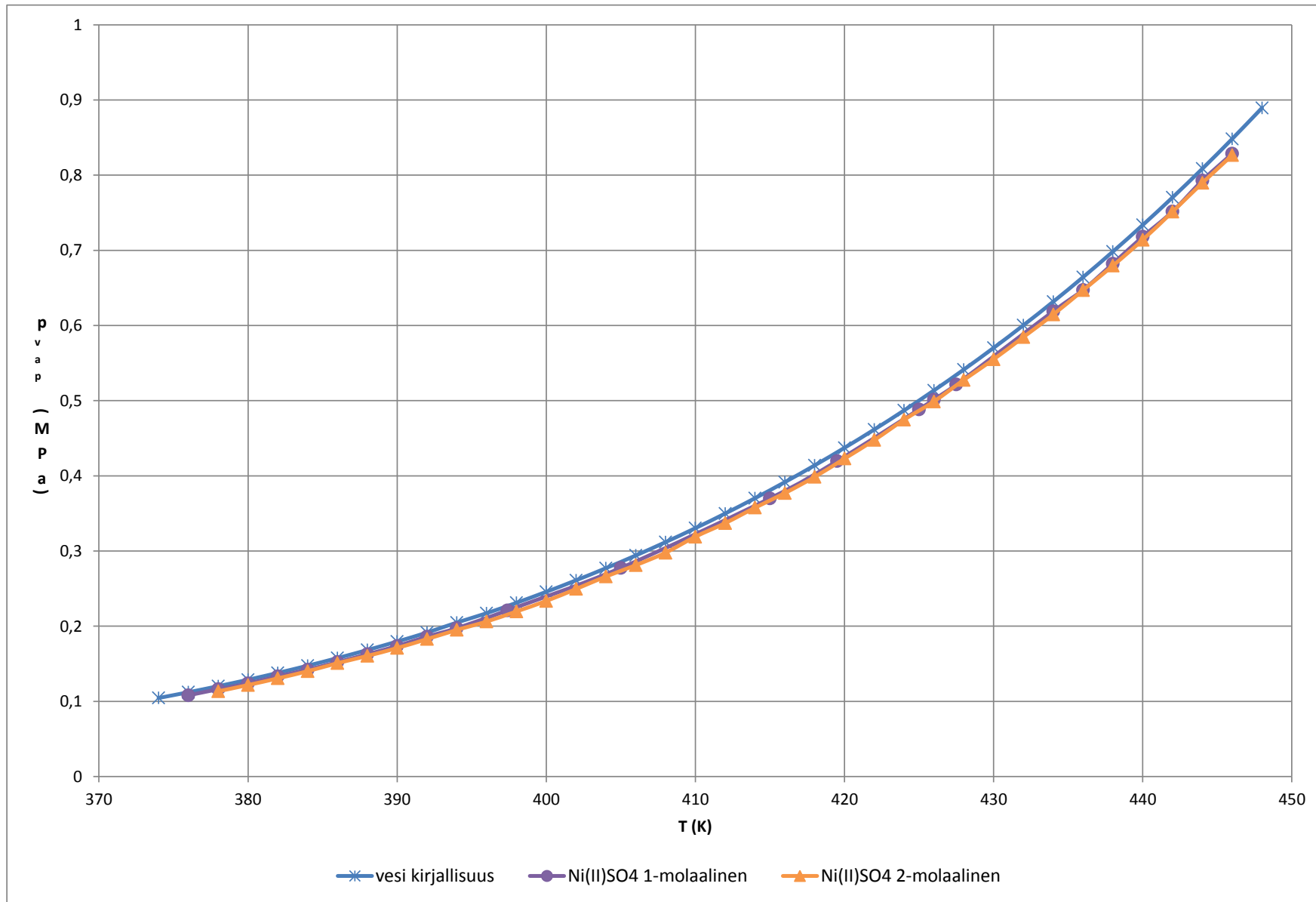
kaasukorj. = veteen liunneen kaasun aiheuttama osapaine

Δp_k (bar) = puhtaan veden höyrynpaine – mitattu höyrynpaine + liunneen kaasun osapaine

Liite 2. Natriumsulfaattiliuosten (22.2.2011 ja 24.2.2011) höyrynpaine verrattuna puhtaan veden höyrynpaineeseen



Liite 3. Nikkelsulfaattiliuosten höyrnpaine verrattuna puhtaan veden höyrnpaineeseen



Liite 4. Puhtaan veden ja natriumsulfaattiliuosten höyrynpaineen erot

T (K)	p_{vap}^* (bar)	p_{vap} (bar)	kaasukorj.	Na ₂ SO ₄ 1-molaalinen			Na ₂ SO ₄ 2-molaalinen		
				Δp (torr) vesiajo	Δp (torr) kaasukorj.	Δp (torr) perus	Δp (torr) vesiajo	Δp (torr) kaasukorj.	Δp (torr) perus
298,0	0,03142	0,079	0,012	-5,06	-31,75	-40,75	-30,233	-56,920	-65,921
323,15	0,124	0,134	0,013	2,03	4,65	-5,10	-72,981	-70,356	-80,106
348,0	0,38354	0,397	0,014	17,62	17,74	7,24	-28,596	-28,472	-38,973
364,0	0,72478	0,747	0,014	39,29	33,50	23,00	46,579	40,788	30,287
373,15	1,013	1,043	0,015	52,43	40,91	29,66	66,268	54,754	43,503
383,15	1,43	1,451	0,023	37,64	39,01	22,04	79,258	80,626	63,656
384,0	1,4752	1,486	0,015	57,33	60,23	48,98	75,178	78,079	66,828
394,0	2,0486	2,038	0,016	37,48	57,19	45,18	102,398	122,100	110,099
398,0	2,3117	2,307	0,016	28,75	44,28	32,28	107,759	123,285	111,284
414,0	3,7032	3,724	0,016	44,65	40,72	28,71	212,669	208,735	196,734
423,15	4,76	4,794	0,017	41,52	29,15	16,39	283,898	271,522	258,771
434,0	6,3172	6,290	0,017	98,66	131,56	118,81	294,389	327,292	314,541
446,0	8,4826	8,418	0,018	269,03	331,23	317,73	451,987	514,179	500,678

Sarakkeet:

T (K) = lämpötilat

p_{vap}^* (bar) = puhtaan veden höyrynpaineet [25; 15]

p_{vap} (bar) = puhtaan veden mittaustulokset yhdistettynä 3 eri ajosta

kaasukorj. = veteen liunneen kaasun aiheuttama osapaine

$\Delta p_{\text{vesiajo}}$ (torr) = vesiajon paine - natriumsulfaattiliuosajon paine

$\Delta p_{\text{kaasukorj.}}$ (torr) = puhtaan veden kirjallisuusarvo – (natriumsulfaattiliuosajon paine – kaasukorjaus)

Δp_{perus} (torr) = puhtaan veden kirjallisuusarvo - natriumsulfaattiliuosajon paine

Liite 5. Osmoottiset kertoimet ja veden aktiivisuudet 1-molaalisessa natriumsulfaattiliuoksessa

T (K)	p (bar)	s _p (bar)	lkm	φ vesiajo	φ kaasukorj.	φ perus	Δφ vesiajo	Δφ perus	a vesiajo	a kaasukorj.	a perus
298,0	<i>0,086</i>	0,0005	4	-1,580	-16,441	-19,346	0,280	2,703	1,085	2,347	2,729
323,15	<i>0,131</i>	0,0008	5	0,394	0,988	-1,029	0,369	0,189	0,980	0,950	1,055
348,0	<i>0,374</i>	0,0011	9	1,174	1,226	0,491	0,186	0,087	0,941	0,938	0,975
364,0	<i>0,694</i>	0,0015	9	1,402	1,226	0,833	0,203	0,124	0,930	0,938	0,958
373,15	<i>0,973</i>	0,0025	11	1,336	1,067	0,767	0,194	0,118	0,933	0,946	0,961
383,15	<u>1,401</u>	0,0015	21	0,660	0,695	0,389	0,104	0,057	0,965	0,964	0,979
384,0	<i>1,410</i>	0,0033	10	1,017	1,078	0,872	0,158	0,130	0,949	0,946	0,956
394,0	1,988	0,0088	67	0,472	0,721	0,567	0,150	0,115	0,975	0,963	0,971
398,0	<i>2,269</i>	0,0036	9	0,323	0,498	0,362	0,066	0,059	0,983	0,974	0,981
414,0	<i>3,665</i>	0,0042	48	0,310	0,285	0,200	0,055	0,036	0,984	0,985	0,990
423,15	<i>4,738</i>	0,0027	7	0,224	0,158	0,089	0,039	0,017	0,988	0,992	0,995
434,0	<i>6,159</i>	0,0061	5	0,407	0,543	0,489	0,062	0,071	0,979	0,972	0,975
446,0	<u>8,059</u>	0,0024	6	0,817	1,003	0,961	0,113	0,131	0,957	0,948	0,950

Alleiviivauksella merkityt paineet ovat vain 22.2. ajon mittauksiin perustuvia. Punaisella kursiivilla merkityt paineet ovat vain 13.4. ajon mittauksiin perustuvia.

Lihavoidut osmoottiset kertoimet ovat samalla alueella kuin kirjallisuusarvot. [3; 4]

Sarakkeet: T (K) = lämpötila > p (bar) = mitattujen paineiden keskiarvo > s_p (bar) = mitattujen paineiden keskihajonta > lkm = mittauslukumäärä > φ_{vesiajo} = osmoottinen kerroin perustuen vesiajojen ja liuoksen mittaukseen > φ_{kaasukorj.} = osmoottinen kerroin perustuen veden kirjallisuusarvoon ja kaasukorjattuun liuoksen mittaukseen > φ_{perus} = osmoottinen kerroin perustuen veden kirjallisuusarvoon ja liuoksen mittaukseen > Δφ_{vesiajo} = osmoottisen kertoimen standardiepävarmuus (kaava 9) > Δφ_{perus} = osmoottisen kertoimen standardiepävarmuus (kaava 8) > a_{vesiajo} = veden aktiivisuus perustuen vesiajojen ja liuoksen mittaukseen > a_{kaasukorj.} = veden aktiivisuus perustuen kirjallisuusarvoon ja kaasukorjattuun liuoksen mittaukseen > a_{perus} = veden aktiivisuus perustuen kirjallisuusarvoon ja liuoksen mittaukseen

Liite 6. Osmoottiset kertoimet ja veden aktiivisuudet 2-molaalisessa natriumsulfaattiliuoksessa

T (K)	p (bar)	s _p (bar)	lkm	φ vesiajo	φ kaasukorj.	φ perus	Δφ vesiajo	Δφ perus	a vesiajo	a kaasukorj.	a perus
298,0	<i>0,119</i>	0,0006	13	-3,794	-11,304	-12,279	0,534	1,711	1,510	3,415	3,797
323,15	<i>0,231</i>	0,0004	5	-5,038	-5,184	-5,718	0,721	0,797	1,729	1,756	1,861
348,0	<i>0,436</i>	0,0006	4	-0,843	-0,869	-1,169	0,123	0,163	1,096	1,099	1,135
364,0	<i>0,684</i>	0,0005	5	0,799	0,718	0,528	0,113	0,074	0,917	0,925	0,944
373,15	<i>0,955</i>	0,0018	8	0,814	0,688	0,543	0,115	0,077	0,915	0,928	0,943
383,15	1,345	0,0038	38	0,696	0,719	0,563	0,103	0,083	0,927	0,925	0,941
384,0	1,386	0,0030	29	0,643	0,673	0,573	0,095	0,082	0,933	0,929	0,940
394,0	1,902	0,0040	59	0,638	0,762	0,684	0,104	0,097	0,933	0,921	0,928
398,0	<i>2,163</i>	0,0006	3	0,592	0,679	0,610	0,084	0,085	0,938	0,929	0,936
414,0	3,441	0,0108	22	0,729	0,719	0,676	0,106	0,099	0,924	0,925	0,929
423,15	4,415	0,0197	20	0,757	0,728	0,692	0,114	0,105	0,921	0,924	0,928
434,0	<i>5,898</i>	0,0073	13	0,593	0,659	0,632	0,084	0,089	0,938	0,931	0,934
446,0	<i>7,815</i>	0,0050	12	0,684	0,776	0,754	0,096	0,105	0,928	0,919	0,921

Alleiviivauksella merkitty paine on vain 24.2. ajon mittauksiin perustuva. Punaisella kursiivilla merkityt paineet ovat vain 27.4. ajon mittauksiin perustuvia.

Lihavoidut osmoottiset kertoimet ovat samalla alueella kuin kirjallisuusarvot. [3; 4]

Sarakkeet: katso liite 5

Liite 7. Osmoottiset kertoimet ja veden aktiivisuudet nikkelisulfaattiliuoksissa

1-molaalinen liuos

T (K)	p (bar)	s _p (bar)	lkm	φ vesiajo	φ kaasukorj.	φ perus	Δφ vesiajo	Δφ perus	a vesiajo	a kaasukorj.	a perus
384,0	1,456	0,0021	6	0,552	0,773	0,350	0,105	0,057	0,980	0,972	0,987
394,0	2,011	0,0017	30	0,370	0,819	0,505	0,158	0,063	0,986	0,970	0,981
426,0	5,045	0,0040	17	0,688	0,617	0,483	0,088	0,060	0,975	0,977	0,982
434,0	6,224	0,0269	18	0,288	0,513	0,402	0,123	0,125	0,989	0,981	0,985
446,0	8,325	0,0000	1	0,298	0,591	0,505	0,043	0,059	0,989	0,978	0,981

2-molaalinen liuos

T (K)	p (bar)	s _p (bar)	lkm	φ vesiajo	φ kaasukorj.	φ perus	Δφ vesiajo	Δφ perus	a vesiajo	a kaasukorj.	a perus
384,0	1,440	0,0059	9	0,393	0,496	0,301	0,076	0,062	0,969	0,961	0,976
398,0	2,233	0,0024	17	0,403	0,559	0,428	0,054	0,051	0,968	0,956	0,966
414,0	3,612	0,0038	8	0,378	0,391	0,307	0,048	0,038	0,970	0,969	0,975
426,0	4,782	0,0068	8	0,976	0,947	0,882	0,115	0,103	0,924	0,926	0,931
434,0	6,207	0,0083	12	0,165	0,269	0,218	0,027	0,030	0,987	0,978	0,982
446,0	8,304	0,0015	3	0,167	0,301	0,262	0,023	0,030	0,987	0,976	0,979

Lihavoidut osmoottiset kertoimet ja veden aktiivisuudet ovat samalla alueella kuin kirjallisuusarvot. [9]

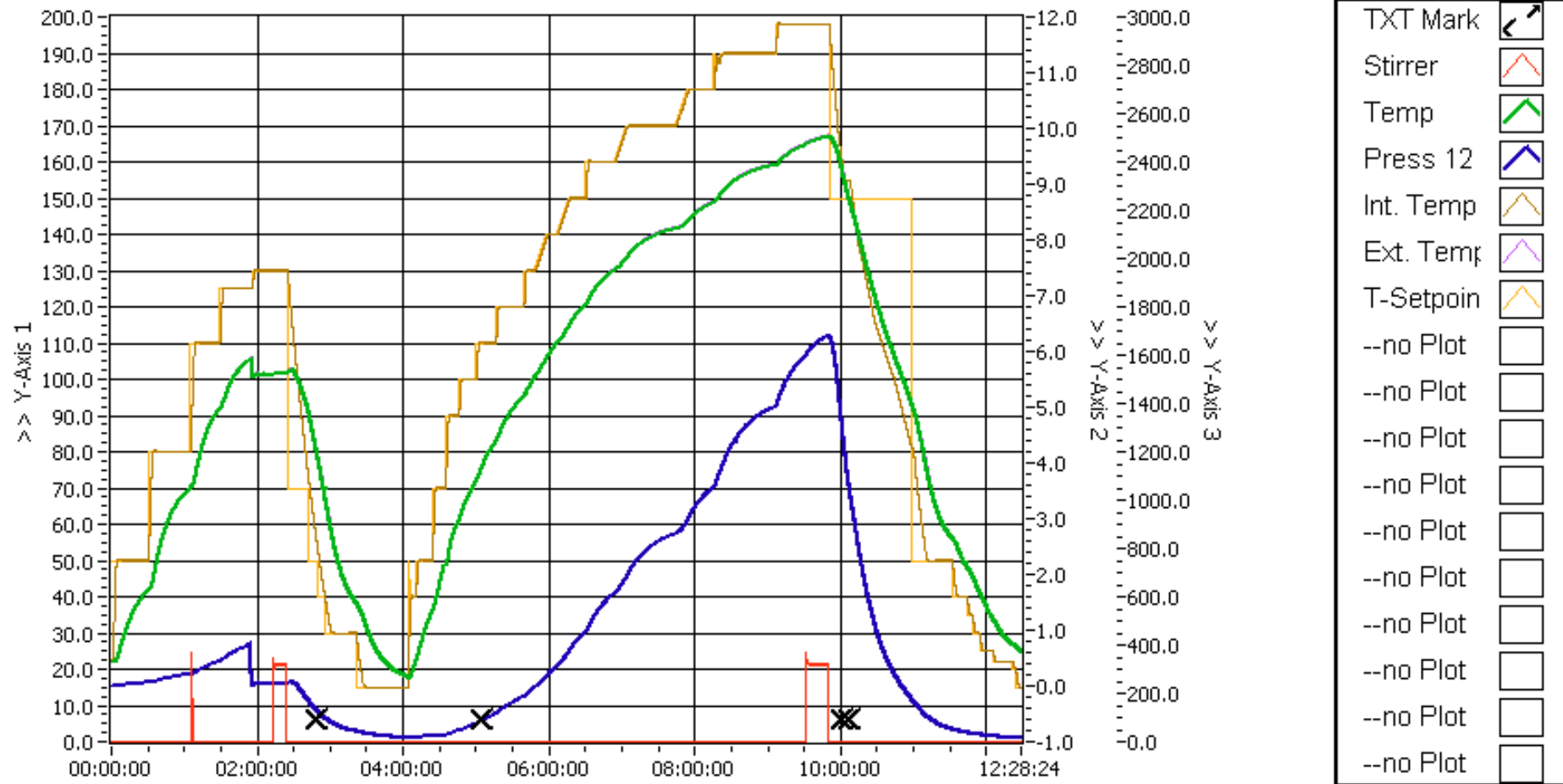
Sarakkeet: T (K) = lämpötila > p (bar) = mitattujen paineiden keskiarvo > s_p (bar) = mitattujen paineiden keskihajonta > lkm = mittauslukumäärä > φ_{vesiajo} = osmoottinen kerroin perustuen vesiajojen ja liuoksen mittaukseen > φ_{kaasukorj.} = osmoottinen kerroin perustuen veden kirjallisuusarvoon ja kaasukorjattuun liuoksen mittaukseen > φ_{perus} = osmoottinen kerroin perustuen veden kirjallisuusarvoon ja liuoksen mittaukseen > Δφ_{vesiajo} = osmoottisen kertoimen standardiepävarmuus (kaava 9) > Δφ_{perus} = osmoottisen kertoimen standardiepävarmuus (kaava 8) > a_{vesiajo} = veden aktiivisuus perustuen vesiajojen ja liuoksen mittaukseen > a_{kaasukorj.} = veden aktiivisuus perustuen kirjallisuusarvoon ja kaasukorjattuun liuoksen mittausarvoon > a_{perus} = veden aktiivisuus perustuen kirjallisuusarvoon ja liuoksen mittaukseen

Liite 8. Käyttöohjeen sisällys

Sisällysluettelo

1. Käyttöohjeen rakenne	2
2. Büchi ecoclave.....	2
2.1. Kokonaisuus	2
2.2. Vaihto-osat ja työkalut	3
3. Büchi ecoclave lasireaktori	4
4. Büchi ecoclave titaanireaktori	5
5. Büchi cc 075 ja 075 sykloni.....	5
6. Murtolevyt	6
7. Pt100-anturit	7
8. Paineanturit.....	8
9. Büchi bds mc	8
10. Büchi bls2-ohjelma	11
10.1. Ohjelman asennus ja kytkentä.....	11
10.2. Ohjelman käyttö.....	11
11. Huber ministat-termostaatti	14
11.1. Toiminnot ja asetukset.....	14
11.2. Termostaatin ohjelmointi.....	17
12. Büchi bto lämpötilan säätö	18
13. Autoklaavin käyttö	19
13.1. Ennen ajoa.....	19
Lasi	20
Titaani.....	20
13.2. Tiiviyyden testaaminen	20
Lasi	23
Titaani.....	23
13.3. Ajon aikana	23
Lasi	24
Titaani.....	24
13.4. Ajon jälkeen	24
Lasi	25
Titaani.....	25
14. Reaktorin vaihto	25
14.1. Titaanista lasiin	25
14.2. Lasista titaaniin	28
15. Muistilista autoklaavin käyttöön.....	30

Liite 9. 13.4.2011 ajetun 1-molaalisen natriumsulfaattiliuoskokeen graafi bls2-ohjelmasta tulostettuna



X-akseli = aika (hh:mm:ss) > Y-akseli 1 = lämpötila (°C) > Y-akseli 2 = paine (bar(g)) > Y-akseli 3 = sekoittimen kierrosluku (rpm)

TXT Mark = lokiin kirjattu muistiinpano > Stirrer =sekoittimen kierrosluku (rpm) > Temp ja Ext. Temp = reaktorin lämpötila (°C) > Press 12 = reaktorin paine (bar(g)) > Int. Temp = vaipan lämpötila (°C) > T-Setpoint = lämpötilaohjauksen asetusarvo (°C)