

Sanna Mäkynen

SELEENIN RAJAPITOISUUDEN MÄÄRITTÄMINEN  
NIKKELIELEKTROLYYSISSÄ

Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Kemiantekniikan suuntautumisvaihtoehto  
2012

## SELEENIN RAJAPITOISUUDEN MÄÄRITTÄMINEN NIKKELIELEKTROLYYSISSÄ

Mäkynen, Sanna  
Satakunnan ammattikorkeakoulu  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Huhtikuu 2012  
Valvoja: Vanha-aho, Tuula (FL)  
Ohjaaja: Luoma, Rauno (TkT)  
Sivumäärä: 60

Asiasanat: nikkelitelektrolyysi, seleeni, rajapitoisuus, mekaaniset ominaisuudet

---

Tämän opinnäytetyön aiheena oli määrittää nikkelitelektrolyysin prosessiliuoksessa olevan seleenin rajapitoisuuksia, joilla tuotettujen nikkelitelevyjen mekaaniset ominaisuudet muuttuvat.

Seleenin on jo aikaisemmissa kokeissa todettu aiheuttavan elektrolyysissä tuotettuihin nikkelitelevyihin rakennemuutoksia, jotka taas aiheuttavat ongelmia nikkelitelevyjä leikattaessa haluttuun palakokoon. Mekaanisilta ominaisuuksiltaan levyt muuttuvat seleenin vaikutuksesta koviksi ja hauraiksi ja näin ollen niiden murtolujuus laskee ja jalostus on hankalampaa.

Tässä opinnäytetyössä on ensin kirjallinen osa elektrolyysistä yleisesti ja sen jälkeen kokeellinen osuus työn kulusta. Kokeellisessa osiossa pienoiselektrolyysillä kasvatettiin 2 vuorokautta nikkeliemenlevyjä, vaihdellen lisättävän seleenin määrää ja laatua. Kokeet suoritettiin seleenilisäystä lukuun ottamatta samoin parametrein kuin normaalituotannossakin, joten tulokset ovat siis vertailtavissa oikeaan tuotantoon.

Tutkimus osoitti, että seleeni vaikuttaa nikkelitelevyn rakenteeseen ratkaisevasti heti, kun lisätty seleenipitoisuus on yli 1 mg/l. Kuitenkin huomattiin, että seleenin hapetusluvullakin oli merkitystä. Neljän arvoinen seleeni oli rakenteelle selkeästi haitallisempaa kuin kuuden arvoinen seleeni.

# DETERMINATION OF LIMIT CONCENTRATION OF SELENIUM IN THE NICKEL ELECTROLYSIS

Mäkynen, Sanna

Satakunnan ammattikorkeakoulu, Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

April 2012

Supervisor: Vanha-aho, Tuula (PhLic)

Instructor: Luoma, Rauno (PhD, Chemistry)

Number of pages: 60

Keywords: nickel electrolysis, selenium, limit concentration, mechanical properties

---

The purpose of this thesis was to determine the nickel electrolysis process solution to limit concentrations of selenium, which make produced nickel-plate mechanical properties change.

In previous studies, selenium has been shown to cause electrolysis produced nickel plates of structural changes, which in turn cause problems for the nickel plates cut to the wanted piece-size. Mechanical properties of plates will change by the influence of selenium to hard and brittle and therefore, the breaking strength decreases and the processing is more difficult.

In this thesis, there is first the written part of electrolysis in general and after that the experimental part of the working process.

In the experimental part, nickel seed plates were grown for 2 days in the miniature electrolysis by varying the dose and quality of added selenium. With the exception of adding selenium, the tests were made with same parameters as well as in the normal production so the results are comparable to the real production.

The study demonstrated that selenium affects the structure of nickel plate critically as soon as the added concentration of selenium is more than 1 mg/l. However, it was found that the oxidation number of selenium was of significance too. Tetravalent selenium was clearly more harmful for the structure of the plate than the hexavalent selenium.

## ALKUSANAT

Tämä insinööri työ on tehty OMG Harjavalta Nickel Oy:n toimeksiannosta ja yrityksen puolesta ohjaajana on toiminut kehityspäällikkö Rauno Luoma. Satakunnan ammattikorkeakoulun puolesta valvojana on toiminut Tuula Vanha-aho. Tahdon esittää heille kiitokset arvokkaista neuvoista ja asiantuntevasta ohjauksesta. Lisäksi haluan kiittää kaikkia työssä avustaneita henkilöitä, erityisesti OMG Harjavalta Nickel Oy:n tutkimus- ja kehitysosaston sekä laboratorion henkilökuntaa, Boliden Harjavalta Oy:n laboratorion väkeä ja tulosten analysoinnissa mukana olleiden muiden yhteistyöyritysten työntekijöitä.

Haluan kiittää myös omaa perhettäni suuresta kärsivällisyydestä, erityisesti Mikaa, joka uskoit minun pystyvän tähän. Kiitos myös ystäväilleni, jotka tukivat ja kannustivat minua koko opiskelujeni ajan ja luottivat siihen, että tämäkin päivä vielä tulee, kun työ on valmiina.

Porissa 4. huhtikuuta 2012

Sanna Mäkynen

# SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO .....	6
2 ELEKTROLYYSIN TEORIAA .....	8
2.1 Elektrolyysi .....	8
2.2 Elektrolyysilaitteisto.....	9
2.3 Elektrolyytti.....	9
2.3.1 Katolyytti.....	9
2.3.2 Anolyytti.....	9
3 OMG HARJAVALTA NICKEL OY:N NIKKELIELEKTROLYYSI .....	10
4 NIKKELIN KEMIAA.....	13
5 SELEENIN KEMIAA.....	14
6 ELEKTROLYYSIKOKEET .....	15
6.1 Laitteisto .....	15
6.2 Liuokset .....	18
6.3 Kokeiden suoritus.....	18
7 ANALYYSIT SIEMENLEVYISTÄ .....	22
8 YHTEENVETO .....	29
LÄHDELUETTELO.....	32
LIITELUETTELO .....	33

## 1 JOHDANTO

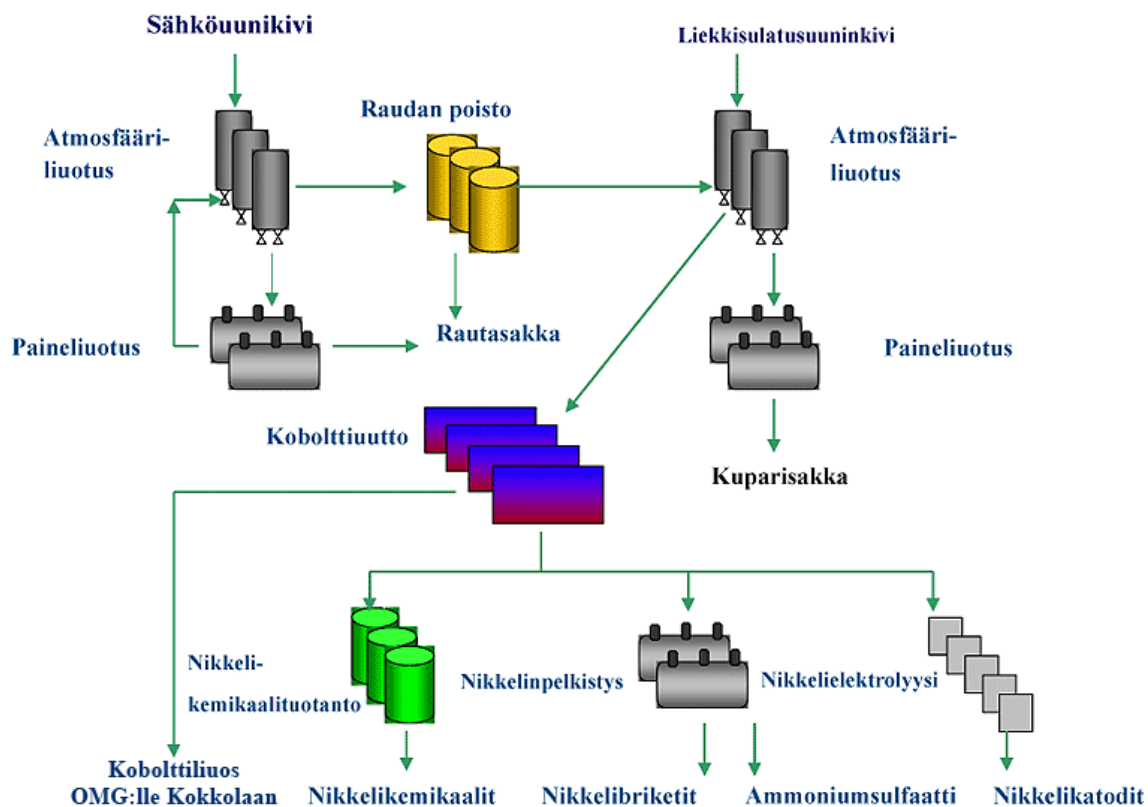
Tämä insinööri työ on tehty OMG Harjavalta Nickel Oy:ssä, joka nykyään tunnetaan nimellä Norilsk Nickel Harjavalta Oy. Tehdas vaihtoi omistajaa maaliskuussa 2007, jolloin OM Group myi Harjavallan tehtaan MMC Norilsk Nickelille. Tässä insinööri työssä on kuitenkin käytetty työtä tehdessä voimassa ollutta OMG Harjavalta Nickel Oy:n nimeä.

OM Group, Inc on alun perin yhdysvaltalainen metalliteollisuuden pörssi-yhtiö, jonka tuotannon perusmetalleja ovat koboltti, nikkeli ja kupari. OMG on erikoistunut koboltti- ja nikkelikemikaalien ja -pulvereiden sekä metallikarboksylaattien tuotantoon. Tuotantolaitoksia yrityksellä on ympäri maailmaa; Pohjois-Amerikassa, Euroopassa, Afrikassa ja Aasiassa. OM Group työllistää 1250 ihmistä, joista Harjavallassa työskentelee noin 220 henkilöä (v.2006).

OMG Harjavalta Nickel Oy koostuu neljästä tuotanto-osastosta: vuonna 1960 toimintansa aloittanut elektrolyysi, myöhemmin oman osastonsa saanut liuottamo ja 1990-luvulla käynnistynyt uuttopelkistäminen sekä uudempana tulokkanaan, vuonna 2002 tuotantonsa aloittanut kemikaalitehdas.

OMG Harjavalta Nickel Oy:n varsinainen prosessi alkaa liuottamolta, jossa nikkeli-kivi liuotetaan rikkihappoon ja raakanikkelisulfaattiliuos pumpataan uuttopelkistämölle. Uutossa koboltti erotetaan nikkelisulfaattiliuoksesta neste-neste-utolla. Nikkeli-sulfaattiliuos jatkaa pelkistämölle, kemikaalitehtaalle ja elektrolyysiin jatkokäsitteltäväksi. Uutettu kobolttisulfaattiliuos puolestaan toimitetaan edelleen jatkokäsitteltäväksi OMG Kokkola Chemicalsin -tehtaalle. Pelkistämöllä nikkeli-sulfaattiliuos pelkistetään vetykaasulla ja näin saadaan metallista nikkeli-pulveria, josta valmistetaan nikkelibrikettejä. Sivutuotteena tässä prosessissa syntyy ammoniumsulfaattia. Kemikaalitehtaalle menevästä nikkelisulfaattiliuoksesta puolestaan tehdään erilaisia epäorgaanisia nikkeli-suoloja. Elektrolyysissä nikkelisulfaatista valmistetaan sähkövirran avulla nikkelikatodia, johon tässä työssä perehdytäänkin tarkemmin.

Kuvassa 1 on esitetty yrityksen tuotantokaavio, josta selviää raaka-aineen kulku tehtaalla.



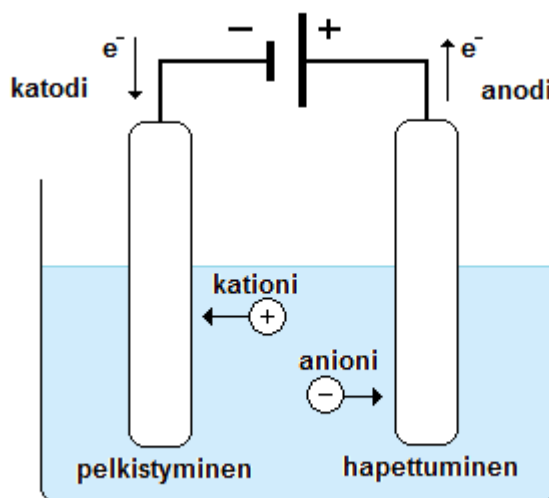
Kuva 1. OMG Harjavalta Nickel Oy:n tuotantokaavio.

Tässä insinööriyössä siis tutustutaan tarkemmin nikkeli-elektrolyysiin ja erityisesti tarkoituksena on selvittää elektrolyysiprosessille haitallisen seleenin pitoisuuden raja-arvoja prosessiliuoksessa, jotta voitaisiin ennaltaehkäistä liian kovien ja näin ollen myös hauraiden nikkelikatodilevyjen syntyminen.

## 2 ELEKTROLYYSIN TEORIAA

### 2.1 Elektrolyysi

Elektrolyysillä tarkoitetaan hapettumis-pelkistymisreaktiota, joka aikaansaadaan käyttämällä sähköenergiaa suljetussa virtapiirissä. Sähköenergia pakotetaan kulkemaan ioneja sisältävän liuoksen lävitse, jolloin katodilla tapahtuu pelkistymistä ja anodilla hapettumista. Virtalähde ylläpitää varauseroa eli jännitettä elektrodien välillä. Elektrolyysiliuoksen varautuneet osat eli ionit siirtävät sähköistä varausta. Positiivisesti varautuneet kationit liikkuvat katodille ja saavat elektroneja eli pelkistyvät, kun taas vastaavasti negatiiviset anionit menevät anodille, jolle luovuttavat elektroneja eli hapettuvat. Elektrolyysillä tarkoitetaanakin oikeastaan sähköllä hajottamista, sillä erimerkkiset ionit kulkeutuvat eri elektrodeille.



Kuva 2. Yleiskuva elektrolyysistä.

Elektrolyysiä käytetään tuotettaessa erittäin puhtaita alkuaineita, sillä elektrolyytisesti saadaan pelkistymään vain halutut aineet, jolloin muut aineet eli epäpuhtaudet jäävät elektrolyyttiliuokseen. OMG Harjavalta Nickel Oy:n katodinikkelin puhtausaste on yli 99,9 % eli voidaan puhua jo hyvin puhtaasta alkuaineesta.



## 2.2 Elektrolyysilaitteisto

Elektrolyysin toimintaan tarvitaan tasavirtalähde sekä elektrolyysikemno, jossa on sähköä johtavaa nestettä eli elektrolyyttiä sekä elektrodit, joita kutsutaan anodiksi ja katodiksi. Anodi on positiivinen elektrodi ja katodi negatiivinen.

Erona galvaaniseen kemnoon on virrantarve, galvaaninen kemno tuottaa virtaa, kun taas elektrolyysikemno kuluttaa sitä, koska reaktiot eivät ole spontaaneja. Elektrolyysin toiminta vaatii siis aina sähköenergiaa.

## 2.3 Elektrolyytti

Elektrolyytti on aine, joka liuottimeen liuenneena tai sulassa tilassa johtaa sähköä ja jonka sähkövirta hajottaa kemiallisesti. Yleisimpiä elektrolyyttejä ovat emäkset, hapot ja suolojen vesiliuokset. Ionit kuljettavat liikkueessaan sähkövarauksia ja ionien liike tuottaa sähkövirtaa.

Elektrolyyttiä voidaan kutsua katolytyiksi tai anolytyiksi, riippuen onko se katodin vain anodin läheisyydessä.

### 2.3.1 Katolytytti

Katolytytti on haluttua metallia sisältävä elektrolyyttiliuos, joka prosessissa johdetaan suoraan katodille. Katolytyttinä tässä työssä on nikkelisulfaattiliuos,  $\text{NiSO}_4$ , jonka nikkelpitoisuus on noin 110g/l.

### 2.3.2 Anolytytti

Anolytytti on elektrolyysiprosessin läpikäynyt elektrolyytti, josta siis on jo pelkistynyt suurin osa halutusta metallista pois. Anolytytti poistuu anoditilasta ylivuotona ja se kierrätetään prosessiin uudelleenkäyttöön. Tässä työssä anolytytti on lähes kokonaan rikkihappoa.

### 3 OMG HARJAVALTA NICKEL OY:N NIKKELIELEKTROLYYSI

Tässä luvussa tarkastellaan lähemmin Harjavallassa tapahtuvaa nikkelin elektrolyysiä ja sen tuotteita sekä muutamia käyttökohteita.

Raaka-aineena käytetään pääasiassa nikkelikastetta, jota tuotetaan maailmalta Harjavallan tehtaille, missä rikasteet ensin sulatetaan yhteistyökumppani Boliden Harjalta Oy:n liekkisulatus (LSU)- ja sähköuneissa(SU) nikkelikiviksi. Raaka-aineina käytetään enenevässä määrin myös nikkeliä sisältäviä materiaaleja, jotka voidaan suoraan liuottaa liuottamalla prosessikäyttöön ilman sulatusta. Bolidenilta tulevat LSU- ja SU- nikkelikivet liuotetaan liuottamalla rikkihappoon, ja näin saatu liuos matkaa kobolttiuttoon, jossa siitä uuttamalla poistetaan koboltti. Uuton jälkeen saadaan elektrolyysissä käytettävää nikkelisulfaattiliuosta,  $\text{NiSO}_4$ , jonka nikkeliäpitoisuus on 110-130g/l. Liuoksen tullessa elektrolyysiin, siihen lisätään prosessissa tapahtuvan vaahtoutumisen varmistamiseksi natriumlauryylisulfaattia,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ , pitoisuudella 5 ppm. Vaahto estää prosessissa syntyvän vedyn karkaamisen ilmaan ja osaltaan myös auttaa prosessialtaiden lämmönsäätelyssä. Tämän jälkeen nikkelisulfaattiliuos johdetaan elektrolyysiprosessin tuotantoaltoiin, joita on Harjavallassa käytössä yhteensä 126. Näistä altaista osa on vain siemenlevyproduktiossa, eli niissä kasvatetaan titaanilevyjen eli ns. emälevyjen päälle myöhemmin varsinaisissa tuotantoaltoissa käytettäviä nikkelikatodisiemenlevyjä. Kaikki tehtaan elektrolyysialtaat ovat betonista valettuja, muovivuorattuja altaita, joissa on 48 (I ja II halli) tai 52 (III halli) katodia ja vastaavasti 49 tai 53 anodia. Katodeina tuotantoaltoissa käytetään siis ohuita nikkeliälevyjä. Anodit puolestaan ovat elektrolyytisesti liukenematonta lyijyä.



Kuva 3. Titaanilevyn päälle kasvatettuja nikkelsiemenlevyjä nostetaan emälevyaltaasta.

Elektrolyysissä virtaa johtavana liuoksena toimii elektrolyytti, josta tässä työssä käytetään nimitystä katolyytti. Tässä prosessissa kyseessä on nikkelisulfaattiliuos, joka johdetaan suoraan katodille ja katodi puolestaan on asetettu diafragmapussin sisään omaan kehikkoonsa. Jokaista tuotantoaltaan katodia kohden on oma kehikkonsa ja pussinsa sekä näin myös katolyytinsyöttönsä. Syötön virtausta seurataan valvomosta käsin allaskohtaisesti ja tuotantotiloissa silmämääräisesti jokaista syöttöletkua ja sen rotometriä tarkkailemalla. Katolyyttiin sekoitettu natriumlauryylisulfaatti eli saippua muodostaa prosessin aikana vaahtoa, joka kerääntyy elektrolyysikennon päälle, estäen näin prosessissa syntyvää vetyä karkaamasta kennon ulkopuolelle.

Elektrolyysiin ohjataan tasavirtaa, jolloin anodin pinnalla tapahtuu hapettumista ja katodilla nikkeli pelkistyy. Samalla katolyyttiliuos muuttuu happamaksi rikkihapoksi, jota kutsutaan anolytyiksi.

Emälevyaltaiissa kasvatetaan siemenlevyjä 2 vuorokautta, jonka jälkeen ne ovat valmiita revittäväksi irti titaanisesta emälevystä. Sen jälkeen ne leikataan määräkokoön, jäykistetään ja laitetaan tuotantoaltaaseen kasvamaan. Tuotantoaltaassa näitä nikkeli-katodeja kasvatetaan 8 vrk, jolloin ne ovat saavuttaneet halutun paksuuden, n. 8 mm ja painavat keskimäärin 75 kg. Silloin ne nostetaan pois altaasta, punnitaan ja vietään leikkaamolle leikattavaksi halutun kokoiseksi palaksi asiakkaan toiveiden mukaan ja pakataan tynnyreihin. Harjavallassa tuotetaan nikkeli-elektrolyysillä katodista nikkeliä noin 60 000 tonnia/vuosi. Osa tästä katodisesta nikkelistä menee teollisuuden käyttöön pintakäsittelyyn kuten niklaukseen ja kromaukseen sekä nikkeli-pitoisten erikoisseosten muun muassa erikoisteräs, valmistukseen. Tärkeimpiä teollisuuden aloja, jotka käyttävät nikkeliä, ovat teräs-, lasi-, auto- ja paristo ja akkuteollisuus. Muun muassa cd-levyjen pinnoitusmateriaalina käytetään nimenomaisesti elektrolyttisesti valmistettua nikkeliä.



Kuva 4. Elektrolyysissä tuotettua nikkeliä on saatavilla levyinä ja paloiksi leikattuna.

#### 4 NIKKELIN KEMIAA

Nikkeli on rautaryhmään kuuluva alkuaine, jota esiintyy luonnossa yleensä sulfidi-mineraaleissa. Sen kemiallinen merkki on Ni ja järjestysluku 28. Ominaisuuksiltaan nikkeli on lujaa, sitkeää, hopeanhoitoista ja magneettisen metallista ainetta. Nikkelin moolimassa on 58,7 g/mol, tiheys 8,90 g/cm<sup>3</sup>, sulamispiste 1455 °C ja kiehumispiste 2730 °C. Nikkelillä on viisi pysyvää isotooppia.

Nikkeli kestää hyvin syövyttäviä aineita ja sen vuoksi monia metalliesineitä yleensä nikkeloitetaan. Nikkeli sopii ominaisuuksien puolesta myös hyvin erilaisiin metalliseoksiin, kuten ruostumattoman teräksen valmistukseen. Ja sitä käytetään usein myös muun muassa akuissa ja katalyyttinä. Nikkeliä voidaan käyttää myös aseteollisuudessa. Joitakin nikkelin seoksia käytetään myös muistimetalleina.

Nikkeli on terveyden kannalta haitallinen aine. Sen pölyn hengittäminen saattaa aiheuttaa hengitysteiden syöpiä. Kaasumaisena yhdisteenä nikkelikarbonyyli on pieninäkin annoksina tappavaa. Ihmisen elimistö myös tarvitsee nikkeliä, mutta vain hyvin pienen määrän, 5 mg vuorokaudessa ja tämä onnistuu esimerkiksi syömällä joitakin papulajeja tai juomalla teetä.

Nikkeli on hyvin yleinen allergian aiheuttaja, ja siksi sen käyttöä onkin rajoitettu EU-direktiivein muun muassa koruissa ja napeissa.

## 5 SELEENIN KEMIAA

Seleeni on alkuaine, jonka kemiallinen merkki on Se. Seleenin järjestysluku on 34 ja se on epämetalli eli se ei reagoi kovin aggressiivisesti eikä muodosta metallisidoksia. Seleenin lämmön- ja sähkönjohtokyky on huono. Seleeni muodostaa moniatomisen rakenteen, joten se on kiinteä ja kiteytyvä aine.

Luonnossa seleeniä on löydettävissä pääasiassa sulfidimalmeista, kuten rikki- ja kupari- ja -kiviin. Vapaana alkuaineena esiintyessään, seleenillä on useita allotrooppisia muotoja. Harmaaksi seleeniksi kutsutaan metallista ketjurakenteista allotrooppia ja amorfinen rengasrakenteinen kahdeksanatominen  $Se_8$  on punaista jauhetta tai lasimaista mustaa seleeniä. Kuumennettaessa kaikki muodot kuitenkin muuttuvat metalliseksi harmaaksi seleeniksi, joka johtaa sähköä paremmin valoisassa kuin pimeässä. Tämän vuoksi sitä seleeniä voidaankin käyttää valonhavainnointidiodeissa, esimerkiksi kopiokoneissa sekä aurinko- ja valokennoissa.

Seleeni on ihmiselle välttämätön hivenaine, mutta sen tarve on erittäin pieni, noin 40-50 $\mu$ g/vrk ja se täytyykin nykyään, kunhan vain huolehtii, että ruokavalio sisältää viljavalmisteita, lihaa ja maitotuotteita. Vaikkakin seleeni on välttämätöntä, niin se voi olla ihmiselle myös haitallista. Seleeni ärsyttää silmiä ja hengitysteitä. Runko- ja pitkäaikainen seleenipölyn hengittäminen on haitallista ja saattaa aiheuttaa keuhkosairauksia. Toistuva pitkäaikainen ihokosketus puolestaan voi aiheuttaa ihotulehduksia.

## 6 ELEKTROLYYSIKOKEET

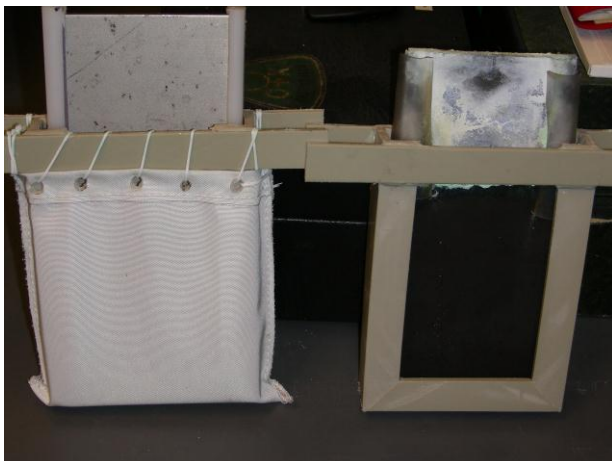
Työssä oli tarkoitus selvittää pienoismallikokein katolyttinä käytettävän nikkelisulfaattiliuoksen seleenipitoisuus, jolla elektrolyysin siemenlevyt muuttuvat liian koviksi ja hauraiksi. Aikaisemmin teetettyjen tutkimusten mukaan, liuoksen sisältäessä seleeniä, nikkelikatodit sekä erityisesti siemenlevyt muotoutuvat liian koviksi jo pienilläkin seleenipitoisuuksilla. Tutkimukset ovat osoittaneet myös, että kuuden arvoisen seleeni ei pelkisty elektrolyysissä, mutta neljän arvoisen seleeni taas hyvinkin helposti. Eli tästä voidaan päätellä, että vain neljän arvoisen seleeni aiheuttaa ongelmia prosessissa. Huomioitavaa tutkimuksissa on, että käytännössä on havaittu jo pieninkin 0,7 mg/l, seleenipitoisuuden olevan välillä liian suuri, kun taas toisinaan on voitu prosessia ajaa ongelmitta jopa 1,2 mg/l seleeniä sisältävillä liuoksilla. Kokeessa vertailtiin molempien seleenilisäysten ( $\text{Se}^{4+}$  ja  $\text{Se}^{6+}$ ) vaikutusta lopputuotteeseen, keskittyen kuitenkin erityisesti neljän arvoisen seleenin vaikutukseen.

### 6.1 Laitteisto

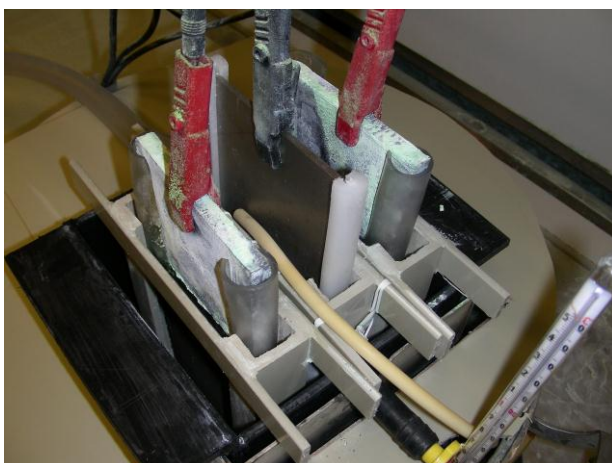
Kokeessa käytettiin aikaisemmin valmistettua, laboratorio-olosuhteita varten suunniteltua pienoismallia elektrolyysikennosta. Kyseistä kennoa on käytetty aiemmin M Inkisen insinöörityössä (HNO-065-02-R). Tähän pienoismalliin kuului yksi katodikehikko sekä kaksi lyijyanodia, jotka kaikki olivat muovilla vuoratussa pienessä altaassa.

Elektrolyysikennossa katodin ympärillä käytettävät diafragmaussit valmistettiin jo prosessissa käytetystä kankaasta, eli kankaan läpäisykyky oli siis jo testattu, eikä pitänyt siis aiheuttaa ongelmia virtauksessa katoditilasta anoditilaan.

Katodina kokeessa oli oikeassa tuotantoprosessissakin siemenlevyjä valmistettaessa toimivasta titaanilevystä leikattu 10cm x 9cm levy, jota kutsutaan emälevyksi. Tämän emälevyn päälle kasvatettiin siis kahden päivän ajan aina uusia nikkelilevyjä, jotka sitten irrotettiin eli stripattiin irti titaanilevystä.



Kuva 5. Pienoiselektrolyysin titaanikatodi diafragma pussissa ja lyijyanodi kehikossa.



Kuva 6. Katodi keskellä diafragma pussissa ja anodit molemmin puolin.

Katolyytin pumppaaminen suoritettiin Desaga Heidelberg STA-Peristaltic Pump merkisellä letkupumpulla. Katolyttisäiliönä kokeessa toimi kanisteri, jossa oli tunnettu määrä katolyyttiä natriumlauryylisulfaattisäyksellä 5ppm. Syöttöletkuna oli Watson-Marlowin valmistama Marprene-letku.

Anodilta tapahtuva liuoksen ylivuoto hoitui normaalissakin tuotannossa elektrolyysissä käytettävän muoviletkun (pvc-letku) kautta anolyttikanisteriin.

Tasavirtaa prosessille syötettiin ohjelmoitavavasta virtalähteestä. Laitteena käytettiin Thurbly Thandar Instruments:in virtalähdettä, mallia TSX1820P Programmable DC-PSU.



Prosessin lämpötilaa pitämiseksi oikeana, käytettiin apuna vesihaudetta ja lämpölevyä. Lämpölevynä käytettiin Strömberg:in levyä, jonka tehoa voitiin säätää porrastetusti 0-6. Kokeessa käytettiin pääasiassa tehoja 2 ja 3. Vesihaude toteutettiin laittamalla kenno alumiinikattilaan ja kattila lämpölevylle. Hauteen lämpötilaa seurattiin lämpömittarilla.

Lisäksi kokeessa tarvittiin muutamia sähkönjohtimia, jännitemittaria sekä kalomielektrodia, jota käytettiin katodipotentialin mittaamiseen.

Mittarit ja virtalähde suojattiin mahdollisilta roiskeilta muovilevyjen avulla. Samanlaista levyä käytettiin myös vesihauteen kantana, jotta vesi ei haihtuisi kokonaan pois, jolloin elektrolyysiliuoksen lämpötila nousisi liian korkeaksi.



Kuva 7. Koko pienoiselektrolyysilaitteisto.

Perustoimintaperiaatteiltaan tämä elektrolyysikenno vastasi täysin tuotannon altaita, joten tulokset ovat vertailukelpoisia tuotantoon.

## 6.2 Liuokset

Kokeessa käytettiin liuoksina prosessin tuotantolinjasta otettua katolyyttiä, josta tehtiin analyysit kuten normaalisti prosessiliuoksista. Katolyytti eli nikkelisulfaattiliuos oli otettu prosessilinjasta kobolttiuton jälkeen, mutta kuitenkin ennen ”saippuan” lisäystä. Katolyyttiä otettiin jokaista koetta varten aina 10 litran erä, jolloin oli helppoa laskea lisättävät muiden kokeissa käytettävien aineiden pitoisuudet. Käytettävän katolyytin nikkelpitoisuus oli keskimäärin 110 g/l.

Natriumlauryylisulfaattiliuos eli ns. saippua, lisättiin aina uuden katolyyttierän valmistuksen yhteydessä katolyytinsyöttösäiliöön, josta se kulkeutui pienoiselektrolyysiin. Natriumlauryylisulfaattia ( $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ) liuotettiin 5 g 0,5 l katolyyttiä, jolloin saatiin 1 % liuos. Tästä jokaiseen katolyyttierään mitattiin 5 ml natriumlauryyliliuosta, jotta saatiin katolyytin saippuapitoisuudeksi haluttu 5 ppm.

Seleeniliuosta valmistettiin ensin natriumselenaatista ( $Na_2SeO_4$ ), jossa seleeni on kuuden arvoisena, koska neljän arvoista seleeniä sisältävää natriumseleniittiä ( $Na_2SeO_3$ ) ei ollut ensin saatavilla. Seleeniliuosta valmistettiin 1 litra, liuottamalla natriumselenaattia katolyyttiin niin, että valmistetun liuoksen seleenipitoisuudeksi saatiin 0,5 g/l. Tästä liuksesta voitiin sitten mitata eri määriä liuosta sekoitettavaksi katolyyttiin, kunkin kokeen halutun seleenipitoisuuden mukaan.

Ensimmäiset tutkimukset tehtiin siis kuuden arvoisen seleenin vaikutuksesta lopputuotteeseen.

Neljän arvoisen seleenin määrittämistä varten tarvittiin toinen seleeniliuos. Tämän liuoksen valmistukseen käytettiin natriumseleniittiä ( $Na_2SeO_3$ ), joka liuotettiin katolyyttiin pitoisuudella 1 g/l. Tästä jälleen laimentamalla saatiin erilaisia haluttuja seleenipitoisuuksia eri kokeisiin.

## 6.3 Kokeiden suoritus

Jokaisen kokeen tarkoituksena oli pelkistää nikkeliä titaanisen levyn pinnalle kahden vuorokauden ajan. Ensimmäiset kokeet eli ns. nollakokeet tehtiin pelkällä puhtaalla

katolytyillä ja myöhemmissä kokeissa lisättiin prosessiin eri seleenipitoisuuksia. Seleenilisäykset toteutettiin aina yhden vuorokauden jälkeen, eli siis prosessin puolivälissä. Ja aina kun prosessi oli ollut käynnissä 2 vrk, niin tapahtui alasajo ja kasvatettujen nikkeli levyjen ominaisuuksia ja irtoavuutta emälevystä arvioitiin ensin visuaalisesti ja sitten strippaamisen eli levyjen irrotuksen jälkeen tarkemmilla analyyseillä. Myös käytetyt liuokset analysoitiin aina kokeiden välillä.

Kokeiden aikana havainnoitiin mahdollisia muutoksia prosessissa sekä seurattiin kennojännitettä ja katodin potentiaalia liuokseen nähden.

Kaikki kokeet suoritettiin vetokaapissa, jotta prosessissa syntyvä, mahdollisesti ilmaan päätyvä vety ei aiheuttaisi vaaratilannetta laboratoriossa.

Pienoiselektrolyysikokeita tehtiin yhteensä 16, jotka eivät kaikki kuitenkaan onnistuneet toivotulla tavalla, joten tulokset ovat luetteloitu osin ainoastaan onnistuneista kokeista, joita oli yhteensä 8 kpl. Kasvatettujen levyjen massojen tulokset on luetteloitu kaikista levyistä sekä myös virtahyötysuhteet.

Kokeista 4 ensimmäistä olivat ns. nollakokeita, eli niissä käytettiin vain puhdasta katolyttiliuosta, ilman prosessin puolivälissä tapahtuvia seleenilisäyksiä. Nollakokeista on tuloksissa mukana yksi onnistunut koe.

Kuuden arvoista seleeniä ( $\text{Se}^{6+}$ ) lisättiin 4 kokeessa, ja lisätyt määrät tuolloin olivat 1 mg/l; 5 mg/l; 1 mg/l ja 1 mg/l eli käytännössä lisättiin vain kahta erilaista seleenipitoisuutta. Näistä kokeista tuloksiin pääsi mukaan molemmilla seleenipitoisuuslisäyksillä tehty onnistunut koe.

Neljän arvoista seleeniä ( $\text{Se}^{4+}$ ) tutkittiin yhteensä 6 kokeessa, jolloin lisätyt seleenimäärät olivat 1 mg/l; 1mg/l; 0,5 mg/l; 0,8 mg/l; 1,5 mg/l sekä 0,2 mg/l. Näistä pitoisuuksista saatiin kaikista tulokset mukaan.

Edellisten lisäksi tehtiin vielä vertailukokeet, joissa seleenilisäys aloitettiin heti prosessin käynnistysvaiheessa eli seleeniä oli mukana prosessissa koko 2 vuorokauden

ajan. Tällöin katolyyttiin lisätty seleenipitoisuus molemmilla seleenin arvoilla oli 1 mg/l.

Kokeissa käytettiin virrantiheytenä  $200 \text{ A/m}^2$ , mikä olikin tuotantomittakaavan kanssa yhtenäinen ja vastasi näin ollen 3,43A:n virtaa. Kokeessa käytetty katolyytti pyrittiin pitämään lämpötilassa  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  ja pelkistettävän nikkelin määränä eli  $\Delta\text{Ni}$  oli 30 g/l. Katolyytin virtausnopeus oli keskimäärin 2,1 ml/min eli kovin suuresta virtauksesta ei ollut kyse.



Kuva 8. Nikkelilevy koe nro 9.



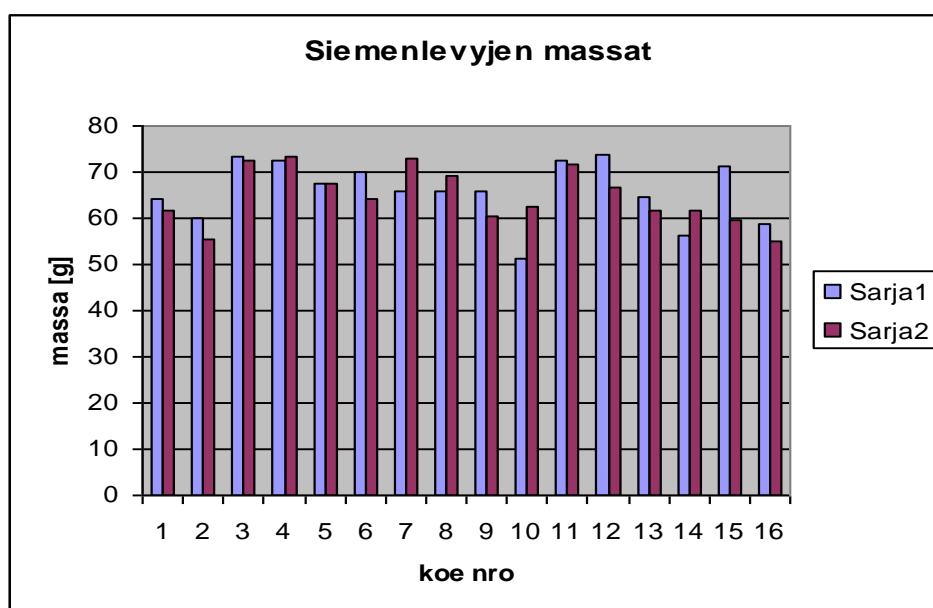
Kuva 9. Nikkelilevyn irtoaminen titaanilevyn pinnalta.

## 7 ANALYYSIT SIEMENLEVYISTÄ

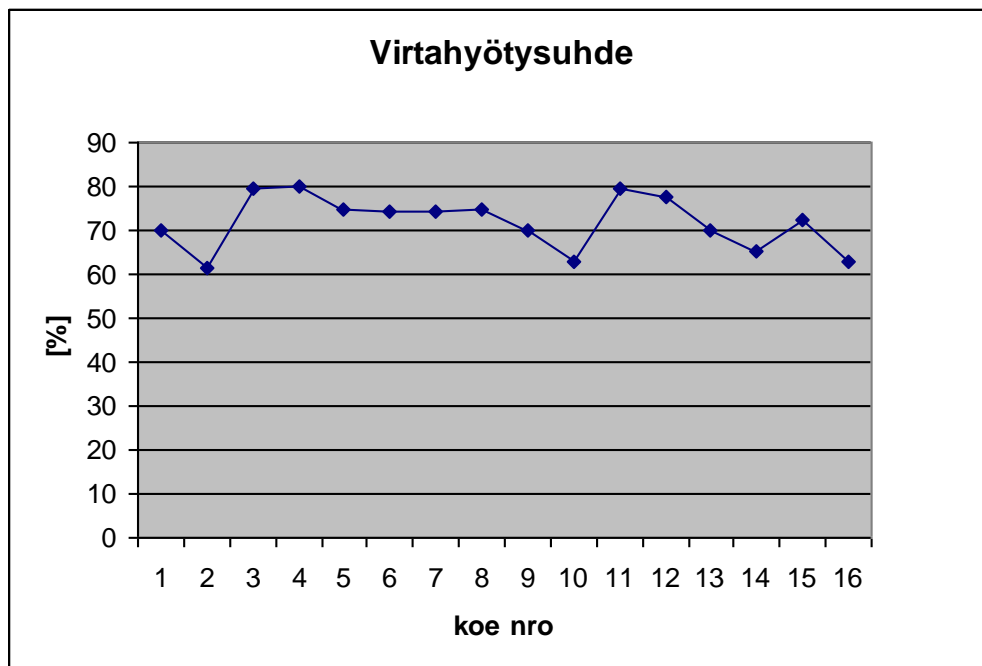
Pienoiselektrolyysissä kasvatettujen nikkeli levyjen analyysit aloitettiin punnitsemalla tuotetut levyt. Punnitustulokset eri kokeiden levyistä on esitetty alla olevassa taulukossa yhdessä laskettujen virtahyötysuhteiden kanssa.

Koe nro	massa 1	massa 2	Koe	vhs [%]
1	64,26	61,73	0-koe	70,1
2	60,06	55,60	0-koe	61,6
3	73,21	72,30	0-koe	79,6
4	72,68	73,23	0-koe	79,8
5	67,50	67,35	+Se <sup>6+</sup> 1 mg/l	74,7
6	69,96	64,20	+Se <sup>6+</sup> 5 mg/l	74,3
7	65,65	72,85	+Se <sup>6+</sup> 1 mg/l	74,5
8	65,64	69,27	+Se <sup>6+</sup> 1 mg/l	74,7
9	65,92	60,30	+Se <sup>4+</sup> 1 mg/l	69,9
10	51,11	62,55	+Se <sup>4+</sup> 1 mg/l	63
11	72,30	71,56	+Se <sup>4+</sup> 0,5 mg/l	79,7
12	73,61	66,68	+Se <sup>4+</sup> 0,8 mg/l	77,7
13	64,65	61,58	+Se <sup>4+</sup> 1,5 mg/l	69,9
14	56,40	61,67	+Se <sup>4+</sup> 0,2 mg/l	65,4
15	71,33	59,57	+Se <sup>6+</sup> 1,0 mg/l 2vrk	72,5
16	58,60	54,81	+Se <sup>4+</sup> 1,0 mg/l 2vrk	62,8

Taulukko 1. Kasvatettujen levyjen massat ja virtahyötysuhteet.

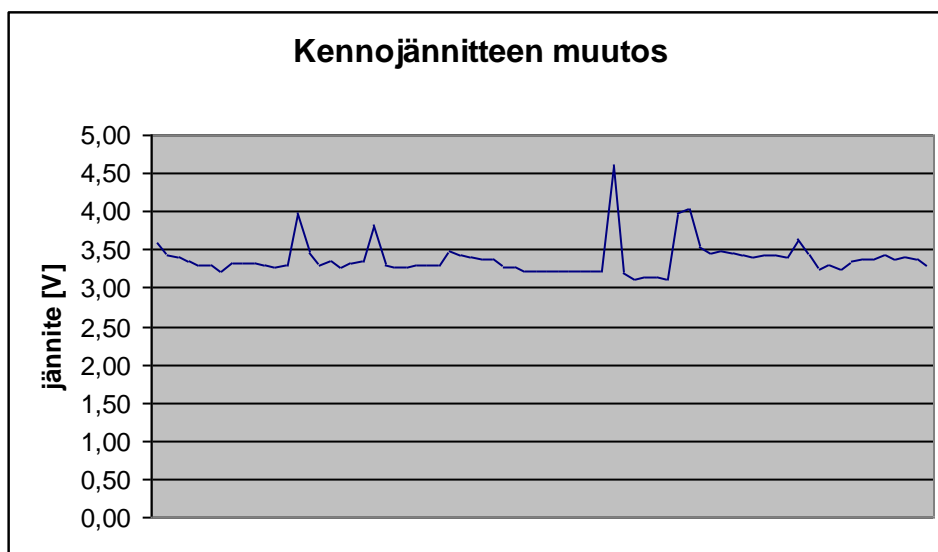


Kuva 10. Siemenlevyjen massat kuvaajassa.



Kuva 11. Eri kokeiden virtahyötysuhteet.

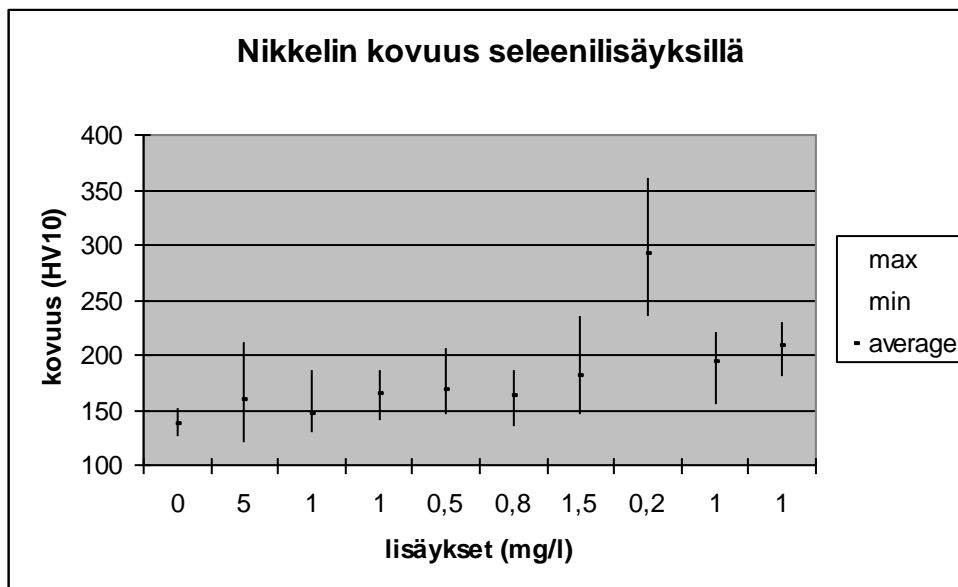
Lisäksi kokeiden aikana mitattiin kennojännitettä, jonka muutos esitetty kuvassa 12.



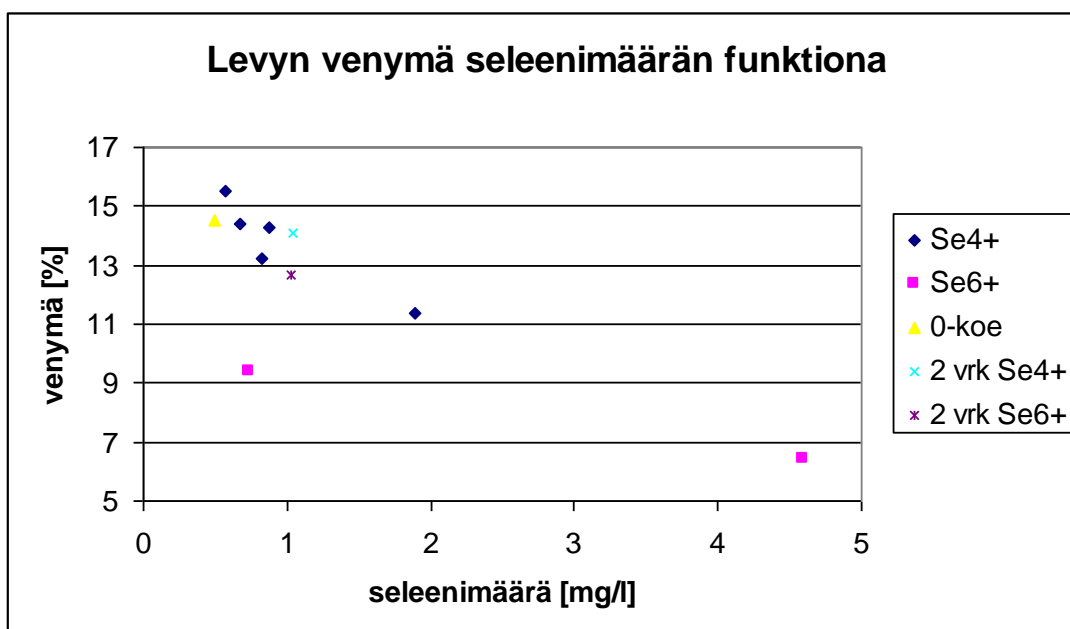
Kuva 12. Kennojännitteen muuttuminen kokeiden aikana.

Myös vesihauteen ja prosessiliuoksen lämpötiloja seurattiin jokaisen kokeen aikana, mutta ne pysyivät melko lailla vakioina, joten niitä ei ole erikseen taulukoitu, vaan ne löytyvät laboratoripäiväkirjasta.

Pienoiselektrolyysissä kasvatettujen siemenlevyjen tarkemmat analyysit toteutettiin Outokumpu Poricopper Oy:n metallilaboratoriossa. Nikkelilevyistä määritettiin selenipitoisuus (Liite 1), kovuus (Liite 2) ja murtolujuus/venymä (Liite 3).



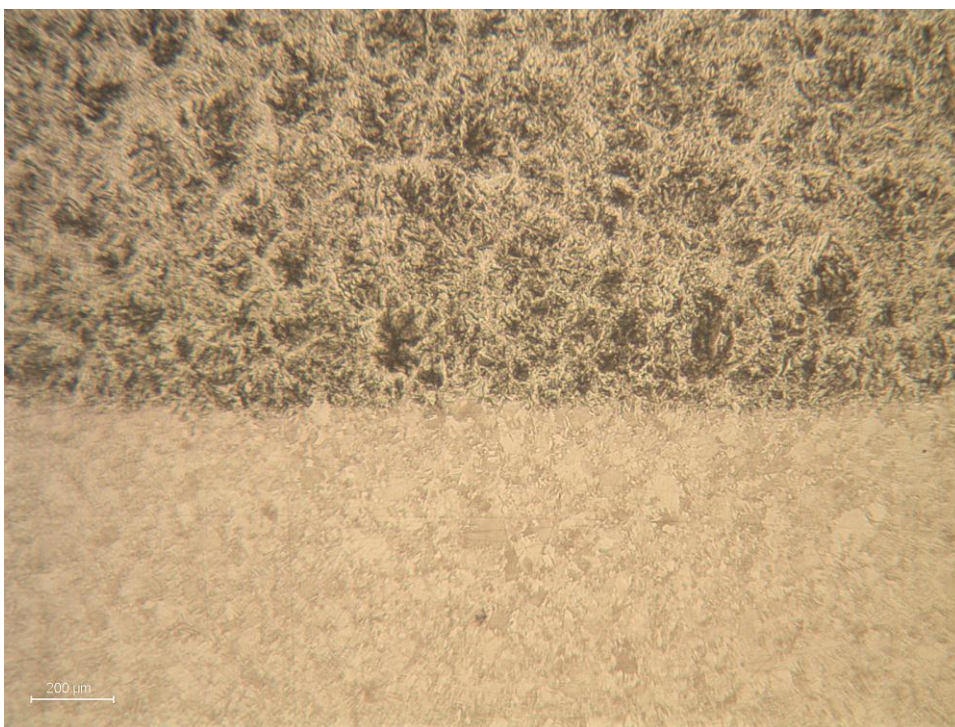
Kuva 13. Nikkelilevyistä mitattu kovuus selenilisäyksen funktiona esitettynä.



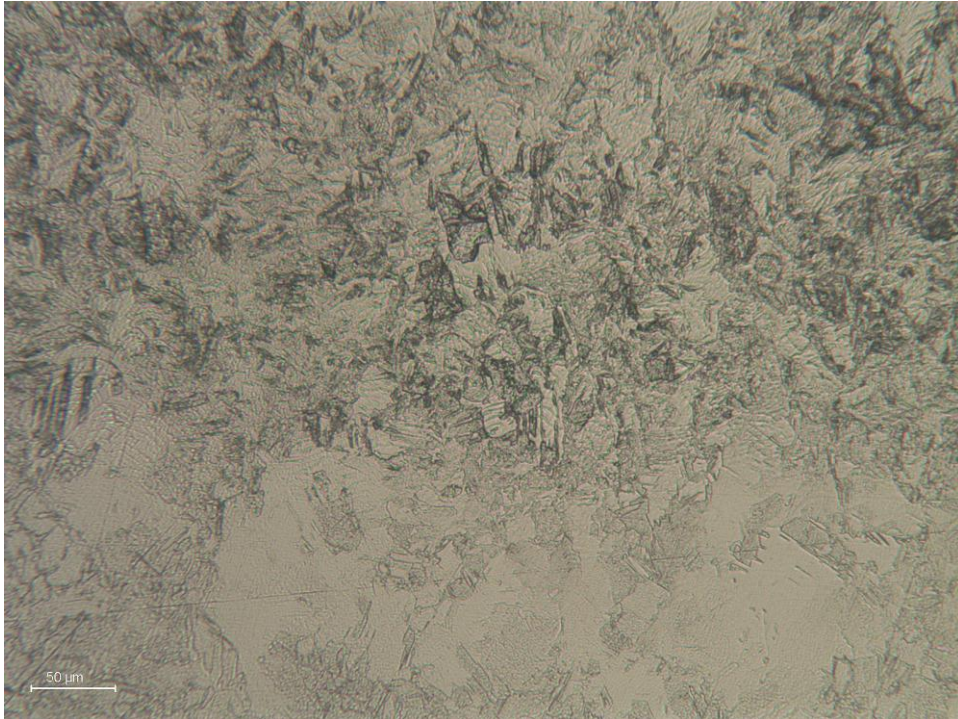
Kuva 14. Levyjen venymä selenimäärän funktiona



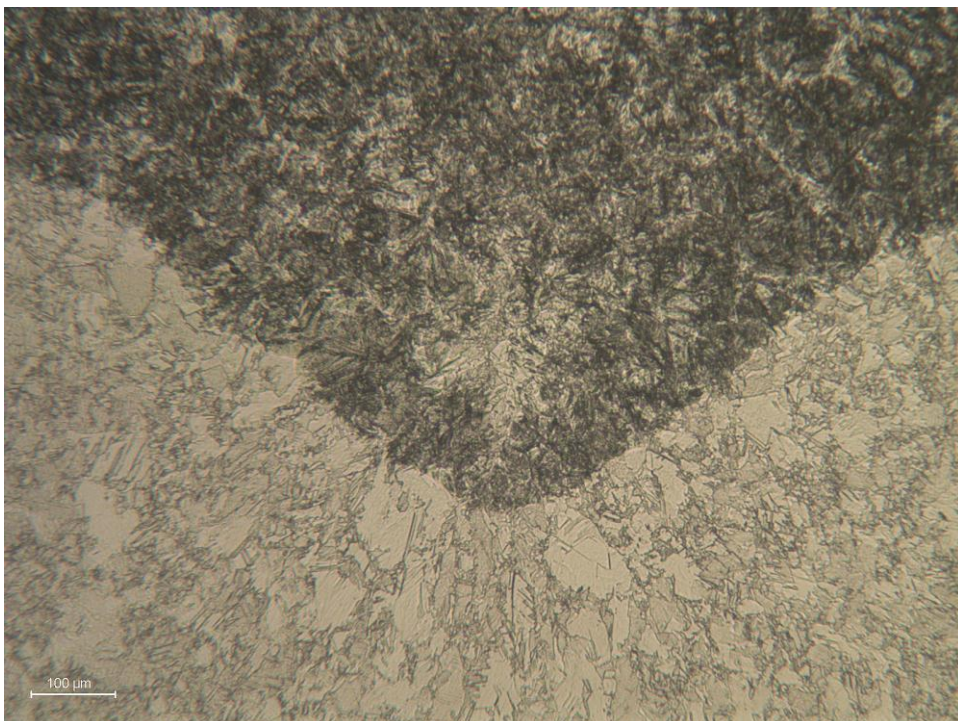
Näiden lisäksi tehtiin hieanalyysi SEM:llä Outokumpu Researchin laboratoriossa. Hieanalyysia varten näytteiden poikkileikkauksista tehtiin hieet noin 45 asteen kulmassa. Hionta suoritettiin SiC hiontapaperilla, kiillotus timanttitahnalla ja lopuksi vielä etsaus  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HNO}_3$ -liuoksella (50/50). Sitten hieet kuvattiin Leiz MM5 metallimikroskoopilla. Etsautumisen perusteella poimittiin näytteiden joukosta verrokinäyte eli nollakokeen näyte sekä varsinaiset näytteet, joissa oli nähtävillä jakson puolivälissä tehdyt muutokset.



Kuva 15. Hiekuva levystä kokeesta 9,  $\text{Se}^{4+}$ -lisäys, 1 mg/l



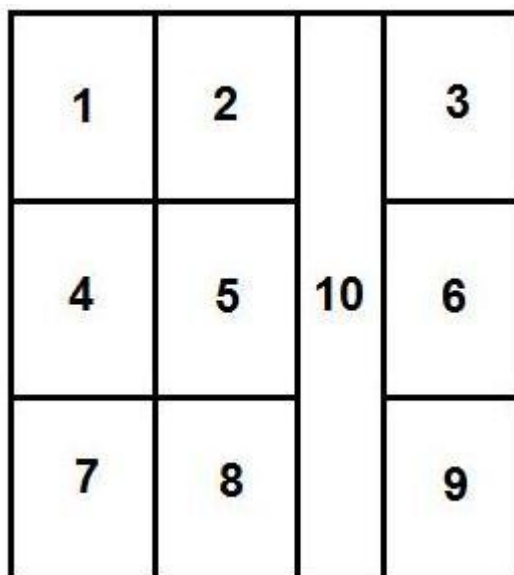
Kuva 16. Hiekuva kokeesta 12.



Kuva 17. Hieanalyysikuva koe nro 13.



Seleenipitoisuuskarttaa varten nikkelilevyt leikattiin kuvan 10 mukaisesti kymmeen osaan; osista 1-9 tehtiin seleenipitoisuusanalyysit sekä kovuusmittaukset ja osa 10 siirrettiin suoraan murtolujuusmittaukseen. Tämä jako mahdollisti saostuneen seleenin paikantamisen levyn eri osiin ja näin ollen myös sen vaikutuksen tutkimisen nikkelilevyn fysikaalisiin ominaisuuksiin kussakin kohdassa.



Kuva 18. Nikkelilevyn leikkauskaavio, jonka mukaan määritettiin seleenipitoisuuskartta.

Seleenipitoisuuden analyysitulosten (Liite 1) mukaan oli mahdollista muodostaa ns. seleenin jakaantumiskartta tuotetulle nikkelilevyille. Pystyttiin siis seleenipitoisuuden perusteella määrittämään, että seleeniä on saostunut melko epätasaisesti levyille, pääasiassa levyn ylä- ja alareunoihin.

Kovuustuloksia (Liite 2) analysoitaessa, voidaan todeta, että ilman seleenilisäystä tuotettujen levyjen ulkopinta on hauraampi kuin sisäpinta. Ulkopinnalla tässä tarkoitetaan siis syötettävän katolyyttiliuoksen puolella kasvanutta ns. marjaista pintaa, kun taas sisäpinta on titaanista katodilevyä vasten pelkistynyt sileä pinta.

Kuuden arvoista seleeniä lisättäessä pieni määrä, kovuseroa eri puolien välillä on samassa suhteessa kuin ilman seleenilisäystä, mutta levyn kovuus on suurempi. Suu-

remmalla pitoisuudella seleeni tasoittaa eri puolien eroa. Ja pidemmällä aikavälillä pienellä seleenin lisäyksellä levyn kovuus muuttuu selkeästi suuremmaksi.

Neljän arvoisen seleenin lisäys vaikuttaa levyn kovuuteen ainoastaan hyvin pienen pitoisuuden (0,2 mg/l) lisäyksellä. Tuolloin levystä tulee hyvin kova ja tämä vaikuttaa levyn leikkautuvuuteen selkeästi. Myös kokoaikaisella 1 mg/l  $\text{Se}^{4+}$  -lisäyksellä levystä muodostuu kova ja näin ollen fysikaaliset ominaisuudet kärsivät, sillä kova levy on myös hauras ja alttiimpi halkeamiselle.

Jokaisen kokeen aikana otettiin näytteet sisään virtaavasta katolyytistä ja ylivuotona tulevasta anolyytistä sekä muutamissa kokeissa myös katodipussista olevasta katolyytistä, joista määritettiin nikkeli-, seleeni- ja kobolttipitoisuus. Nämä analyysit suoritettiin OMG:n omassa laboratorioissa vakituisen henkilökunnan toimesta. Tulokset ovat luetteloituna liitteessä 4.

## 8 YHTEENVETO

Liuosanalyysien perusteella kummastusta aiheutti nikkeliipitoisuuden lisääntyminen katolyytin käytyä prosessin läpi ja poistuessa anolyytinä. Tämän vuoksi tehtiin mittauksia myös katodipussissa olevasta katolyytistä ja sen nikkeliipitoisuus oli alhaisempi kuin alkuperäisen katolyytin, mikä vaikuttaa loogiselta. Nikkelimäärän muutos voinee johtua katolyytin pumppauksen mahdollisesta epätasaisuudesta tai muutoksista katolyttisäiliön nikkelikonsentraatiossa, siellä kun ei ollut mitään sekoitusta ja virtaus todella pieni.

Epäpuhtautena tässä prosessissa olevan koboltin suhteen tilannetta tarkasteltuna, voidaan karkeasti liuosanalyysitaulukon lukuja tutkimalla sanoa, että noin puolet katolyttisäiliössä olleesta koboltista pelkistyi prosessin aikana. Tämä ei kuitenkaan ollut tutkimuksen kohteena, joten sen analysointia ei tässä sen enemmän harrasteta.

Varsinaisen tutkimuksen kohteena olleen seleenin prosessissa saostunut määrä on myös melkoinen. Keskimäärin 2/3 liuoksen seleenistä saostui elektrolyysiprosessin aikana. Metallisena epäpuhtautena seleeni ei itsessään muuten aiheuta suurempia ongelmia, sillä sen määrä lopputuotteessa on kuitenkin niin pieni. Tämä pienikin seleeniipitoisuus aiheuttaa siis ongelmaa nikkeli levyn rakenteelle sen kasvun aikana, kovuuden ollessa korkea, myös hauraus ja halkeilevuus tulevat selkeästi esille valmistusta nikkeli levyä leikattaessa. Murtolujuus vaikuttaa levyn jatkokäsittelyssä myös, hyvä venymä takaa hyvät ominaisuudet jatkokäsittelyä ajatellen.

Virtahyötysuhde vaihteli kovasti, sillä kaikkien levyjen mukaan laskettuna vaihteluväli oli 61,6 – 79,8 %. Toki on huomioitava, että tässä matalimmat virtahyötysuhteet ovat epäonnistuneista kokeista peräisin. Keskiarvollisesti voidaan kuitenkin havainnoida, että kuuden arvoista seleeniä prosessiin lisättäessä virtahyötysuhde on parempi kuin neljän arvoisen seleenin lisäyksessä. Verrattuna pelkän puhtaan katolyytin pelkistämisen virtahyötysuhteeseen, voidaan kuitenkin selkeästi todeta, että seleenin lisäys vaikuttaa virtahyötysuhteeseen epäsuotuisasti.

Nikkelilevyjen rakennetta hiekuvista tutkiessa havaittiin, että seleenillä todellakin on vaikutusta levyn rakenteeseen. Tutkimukset teetettiin tutkijan täysin tietämättä, mitkä tuotetuista levyistä olivat altistuneet seleenilisäyksille ja eri kasvatusmetodeille. Huomioitavaa kuitenkin on, että puhtausasteet olivat sitä luokkaa, että laitteiden erotuskykyjen rajallisuus tuli jo jonkin verran vastaan.

Nollakokeen näyte oli hiekuvan mukaan hyvin tasainen alkujakson hienokiteisen vyöhykkeen jälkeen ja näin ollen erittäin hyvä vertailupohja muille näytteille.

Seleenipitoiset näytteet olivat rakenteeltaan selkeästi nollakokeen näytteestä erottuvia. Suurimmat rakennemuutokset näkyivät 5 mg/l  $\text{Se}^{6+}$ -lisäyksellä sekä 1,5 mg/l  $\text{Se}^{4+}$ -lisäyksellä. Samoin jo 0,8 ja 1 mg/l  $\text{Se}^{4+}$ -lisäykset muuttivat nikkelilevyn kiderakennetta merkittävästi.

Havaittiin myös, että 1 mg/l  $\text{Se}^{6+}$ -lisäyksellä ei ollut niin suurta merkitystä levyn rakenteeseen ja myös pienen  $\text{Se}^{4+}$ -lisäyksen vaikutus oli vähäinen.

Verrattaessa nikkelilevyn rakennetta prosessin puolivälissä lisätyn seleenin vaikutuksella koko ajan prosessissa olleeseen seleeniin, huomattiin että heti alussa tehty lisäys vaikuttaa nikkelilevyn kasvuun muodostamalla alkuun ohuen tummemman kerroksen. Tässäkin huomioitavaa, että neljän arvoinen seleeni reagoi voimakkaammin kuin kuuden arvoinen. Kuuden arvoisen seleenin lisäys prosessiin jo alkuvaiheessa tuotti lähes nollakokeen kaltaisen levyrakenteen. Kuitenkin tutkijan silmä ja vaisto kertoivat, että aivan pelkästä nollakokeesta ei ollut kyse.

Aikaisempien tutkimustulosten mukaan ongelmaa aiheuttaa neljän arvoinen seleeni,  $\text{Se}^{4+}$ , mikä tulikin todistettua, sillä suurimmat muutokset nikkelilevyn rakenteessa sekä koko prosessin virtahyötysuhteessa havaittiin juuri neljän arvoisen seleenin lisäysten jälkeen.

Näiden tulosten perusteella voidaan sanoa, että yksiselitteisiä rajoja seleenipitoisuudelle ei voida määritellä, mutta karkeasti voidaan todeta, että seleeni aiheuttaa rakenteessa selkeitä muutoksia jo 1 mg/l pitoisuudella. Huomioitava on kuitenkin, että kuuden sekä neljän arvoisen seleenin vaikutukset levyn rakenteeseen ovat hie-

man erilaisia.  $\text{Se}^{6+}$ -lisäys pienentää venymää, kun taas  $\text{Se}^{4+}$ -lisäyksellä ei siihen tun-  
tuisi olevan vaikutusta. Kovuutta tutkittaessa  $\text{Se}^{4+}$  puolestaan saa aikaan kovemman  
pinnan levyyn jo pienelläkin lisäyksellä, kun taas  $\text{Se}^{6+}$  vaikuttaa vain suurella pitoi-  
suudella kovuuteen merkittävästi.

Tutkimus herätti kuitenkin sen verran uusia kysymyksiä seleenin vaikutuksesta, että  
asiaa alettiin tutkia entistä tarkemmin OMG Harjavalta Nickel Oy:n tutkimus- ja ke-  
hitysyksikössä diplomi-insinöörin toimesta.

## LÄHDELUETTELO

Hietala, K. & Vuorinen, A. 1997. Nikkelisiemenlevyjen lisääinetutkimukset. Raportti. Outokumpu Research Oy.

Huttunen, E. 1997. Katodinikkelin mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät. Diplomityö. Tampereen teknillinen korkeakoulu.

Inkinen, M. 2002. Electrowinning of nickel with a laboratory-scale process. AMK-opinnäytetyö. Satakunnan ammattikorkeakoulu.

Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n www-sivut. <http://www.nornik.fi>

OMG Harjavalta Nickel Oy, Intranet. Elektrolyysi, työohjeet 2006.

OM Groupin www-sivut. <http://www.omgi.com>



## LIITELUETTELO

1. Kokeiden tuloksena saatujen levyjen seleenipitoisuustaulukko
2. Nikkelilevyjen kovuudet
3. Murtolujuus- ja venymämittaukset
4. Liuosanalyysit
5. Laboratoriopäiväkirja

## Kokeiden tuloksena saatujen levyjen seleenipitoisuustaulukko

<b>koe 4</b>		Se %		Se %		Se %		Se (ppm)
<b>pala</b>	<b>1</b>	0,0012	<b>2</b>	0,0016	<b>3</b>	0,0003	ave	7
	<b>4</b>	0,0014	<b>5</b>	0,0001	<b>6</b>	0,0001	max	16
	<b>7</b>	0,0011	<b>8</b>	0,0009	<b>9</b>	0	min	0
<b>koe 6</b>		Se %		Se %		Se %		Se (ppm)
<b>pala</b>	<b>1</b>	0,0049	<b>2</b>	0,0053	<b>3</b>	0,0062	ave	49
	<b>4</b>	0,0031	<b>5</b>	0,0047	<b>6</b>	0,0053	max	62
	<b>7</b>	0,0046	<b>8</b>	0,0052	<b>9</b>	0,0048	min	31
<b>koe 8</b>		Se %		Se %		Se %		Se (ppm)
<b>pala</b>	<b>1</b>	0,0026	<b>2</b>	0,0003	<b>3</b>	0,0017	ave	13
	<b>4</b>	0,0009	<b>5</b>	0,002	<b>6</b>	0,0012	max	26
	<b>7</b>	0,0011	<b>8</b>	0,0012	<b>9</b>	0,001	min	3
<b>koe 9</b>		Se %		Se %		Se %		Se (ppm)
<b>pala</b>	<b>1</b>	0,0023	<b>2</b>	0,0018	<b>3</b>	0,0018	ave	18
	<b>4</b>	0,0011	<b>5</b>	0,0015	<b>6</b>	0,0015	max	24
	<b>7</b>	0,0016	<b>8</b>	0,0024	<b>9</b>	0,002	min	11
<b>koe 11</b>		Se %		Se %		Se %		Se (ppm)
<b>pala</b>	<b>1</b>	0,0011	<b>2</b>	0,0014	<b>3</b>	0,0012	ave	12
	<b>4</b>	0,0008	<b>5</b>	0,0007	<b>6</b>	0,0025	max	25
	<b>7</b>	0,0011	<b>8</b>	0,0012	<b>9</b>	0,0012	min	7
<b>koe 12</b>		Se %		Se %		Se %		Se (ppm)
<b>pala</b>	<b>1</b>	0,0022	<b>2</b>	0,0002	<b>3</b>	0,0016	ave	12
	<b>4</b>	0,001	<b>5</b>	0,0007	<b>6</b>	0,0017	max	22
	<b>7</b>	0,0009	<b>8</b>	0,001	<b>9</b>	0,0019	min	2

## LIITE 1 (2/2)

<b>koe 13</b>		Se %		Se %		Se %		Se (ppm)
<b>pala</b>	<b>1</b>	0,0031	<b>2</b>	0,0027	<b>3</b>	0,0008	ave	17
	<b>4</b>	0,002	<b>5</b>	0,0012	<b>6</b>	0,0006	max	31
	<b>7</b>	0,0017	<b>8</b>	0,0023	<b>9</b>	0,0011	min	6

<b>koe 14</b>		Se %		Se %		Se %		Se (ppm)
<b>pala</b>	<b>1</b>	0	<b>2</b>	0	<b>3</b>	0,0004	ave	2
	<b>4</b>	0	<b>5</b>	0	<b>6</b>	0	max	13
	<b>7</b>	0,0013	<b>8</b>	0,0003	<b>9</b>	0	min	0

<b>koe 15</b>		Se %		Se %		Se %		Se (ppm)
<b>pala</b>	<b>1</b>	0,0042	<b>2</b>	0,0049	<b>3</b>	0,0021	ave	40
	<b>4</b>	0,0093	<b>5</b>	0,0032	<b>6</b>	0,0015	max	93
	<b>7</b>	0,0038	<b>8</b>	0,0042	<b>9</b>	0,0024	min	15
<b>koe 16</b>		Se %		Se %		Se %		Se (ppm)
<b>pala</b>	<b>1</b>	0,0054	<b>2</b>	0,0048	<b>3</b>	0,0021	ave	36
	<b>4</b>	0,0035	<b>5</b>	0,0033	<b>6</b>	0,0017	max	68
	<b>7</b>	0,0068	<b>8</b>	0,0036	<b>9</b>	0,0016	min	16

## Nikkelilevyjen kovuudet

Siemenlevyn jako paloihin

1	2		3
4	5		6
7	8		9

m = levyn ulkopinta (marjainen puoli)

k = levyn sisäpinta (katodia vasten oleva puoli)

Koe	4		6		8		9		11	
Pala	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k
1	135	175	185	175	130	200	145	160	205	180
2	140	170	210	215	155	200	185	170	205	190
3	150	165	145	175	130	205	175	155	165	180
4	125	185	145	155	130	175	155	190	175	155
5	130	190	145	155	130	180	145	185	145	165
6	135	180	120	165	150	195	180	160	160	185
7	135	155	150	195	145	200	160	175	145	175
8	130	190	180	185	185	170	180	180	150	180
9	145	185	145	145	150	190	140	165	160	220
	<b>NiSO<sub>4</sub></b>		<b>Se<sup>6+</sup></b>		<b>Se<sup>4+</sup></b>					
			5 mg/l		1 mg/l		1 mg/l		0,5 mg/l	
ave	136	177	158	174	145	191	163	171	168	181
min	125	155	120	145	130	170	140	155	145	155
max	150	190	210	215	185	205	185	190	205	220

LIITE 2 (2/2)

Koe	12		13		14		15		16	
Pala	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k
1	155	190	170	195	350	160	170	270	225	200
2	155	165	160	215	360	185	155	220	230	190
3	160	165	200	190	310	205	205	265	210	195
4	185	200	165	190	240	225	155	205	200	190
5	160	175	180	200	255	205	215	210	200	185
6	160	155	145	210	235	205	215	205	200	205
7	135	225	235	190	255	205	190	195	180	185
8	180	250	190	190	270	185	220	215	205	165
9	165	185	170	200	335	205	215	220	220	190
<b>Se<sup>4+</sup></b>									<b>Se<sup>6+</sup></b>	
0,8 mg/l		1,5 mg/l		0,2 mg/l		1 mg/l		1 mg/l		

ave	162	190	179	198	290	198	193	223	208	189
min	135	155	145	190	235	160	155	195	180	165
max	185	250	235	215	360	225	220	270	230	205

	nollakoe, ei seleenilisäystä
	seleenilisäys Se <sup>4+</sup>
	seleenilisäys Se <sup>6+</sup>

## Murtolujuus- ja venymämittaukset

KOE	venymä		voimakuorma
	[N/mm <sup>2</sup> ]	[%]	[N]
4 0-koe	423	14,5	8165
6 +Se <sup>6+</sup> 5 mg/l	420	6,4	7822
8 +Se <sup>6+</sup> 1 mg/l	406	9,4	6940
9 +Se <sup>4+</sup> 1 mg/l	417	13,2	7467
11 +Se <sup>4+</sup> 0,5 mg/l	409	14,4	7895
12 +Se <sup>4+</sup> 0,8 mg/l	433	15,5	8364
13 +Se <sup>4+</sup> 1,5 mg/l	422	11,4	7063
14 +Se <sup>4+</sup> 0,2 mg/l	400	14,3	6159
15 +Se <sup>4+</sup> 1,0 mg/l 2vrk	440	14,1	7876
16 +Se <sup>6+</sup> 1,0 mg/l 2vrk	391	12,7	6468

## Liuosanalyysit

<b>OMG HNO Laboratorio</b>	<b>Alkuaine</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Se</b>	<b>Se (suodos, total)</b>
	<b>menetelmä</b>	Titr.	ICP	ICP	saostuksen jälkeen
Näyte	<b>yksikkö</b>	g/l	mg/l	mg/l	mg/l
katolyytti 16.11.05		114,34	11,7	<0,1	<0,1
anolyytti 16.11.05		20,75	5,9	<0,1	<0,1
anolyytti 18.11.05		117,4	5,5	<0,1	<0,1
katolyytti + Se <sup>6+</sup> 1 mg/l 23.11.05		113,7	11,5	0,73	0,92
anolyytti 23.11.05		120,7	5,7	0,24	0,16
katolyytti + Se <sup>6+</sup> 5 mg/l 25.11.05		113,0	11,6	4,60	4,01
anolyytti 25.11.05		121,7	5,7	1,60	1,25
anolyytti 30.11.05		120,8	4,9	0,17	0,26
katolyytti + Se <sup>6+</sup> 1 mg/l 14.12.05		114,6	10,7	0,74	0,88
anolyytti 14.12.05		123,0	5,0	0,24	0,30
katolyytti + Se <sup>4+</sup> 1 mg/l 16.12.05		114,2	10,7	0,83	0,12
anolyytti 16.12.05		125,2	5,2	0,14	0,08
katolyytti + Se <sup>4+</sup> 1 mg/l 22.12.05		112,6	13,8	1,44	0,44
anolyytti 22.12.05		122,0	7,1	0,37	0,11
katodipussi 22.12.05		103,2	6,6	0,49	0,01
katolyytti + Se <sup>4+</sup> 0,5 mg/l 13.1.06		112,0	12,5	0,67	0,29
anolyytti 13.1.06		112,7	6,8	0,02	0,26
katodipussi 13.1.06		98,9	6,6	0,33	0,16
katolyytti + Se <sup>4+</sup> 0,8 mg/l 20.1.06		112,5	12,2	0,57	0,06
anolyytti 20.1.06		112,8	6,4	0,32	0,10
katodipussi 20.1.06		100,1	6,0	0,12	0,17
katolyytti + Se <sup>4+</sup> 1,5 mg/l 25.1.06		111,0	12,71	1,89	0,40
anolyytti 25.1.06		115,4	7,70	0,88	0,32
katodipussi 25.1.06		105,9	6,26	0,41	0,19
katolyytti + Se <sup>4+</sup> 0,2 mg/l 27.1.06		110,7	12,55	0,87	
anolyytti 27.1.06		116,8	7,44	0,58	
katodipussi 27.1.06		107,8	7,04	0,34	
NiSO <sub>4</sub>		109,6	12,48	0,48	

## Laboratoriopäiväkirja

Insinööriyötä tehdessä pidin päiväkirjaa pienoiselektrolyysin tapahtumista. Seuraavana on siis esitetty, miten kokeet suoritettiin ja mitä niiden aikana kulloinkin tapahtui. Mukana ovat siis havainnot ja huomiot yllätyksineen kirjattuna aina kunakin koepäivänä.

Ma 7.11. (koe 1)

Laitteisto saatiin toimintakuntoon ja mitattiin elektrodien väliset etäisyydet. Molempien anodien etäisyys katodilta oli 34 mm. Koska liuokset oli saatu valmiiksi (kenno täytettiin ensin kokonaan katolyytillä), voitiin ensimmäinen koe käynnistää. Pienoiselektrolyysiin syötettiin katolyyttiä eli nikkelisulfaattia ( $\text{NiSO}_4$ ), johon oli sekoitettu natriumlauryylisulfaattia (5 ppm = 50 mg/10 l). Virransyöttö (3,6 A) prosessiin aloitettiin klo 14.35, jolloin kennossa olevan liuoksen lämpötila oli 56 °C ja hauteen lämpötila 62 °C. Kennojännite oli tuolloin 3,58 V. Aluksi oli havaittavissa runsasta vaahdonmuodostusta anoditilassa. Prosessin lämpötilaa säädeltiin lämpölevyn avulla, joka asetettiin ensin teholle 3, mutta n. klo 15 pienennettiin 2:lle ja jätettiin yöksi näille asetuksille.

Ti 8.11.

Aamulla tarkistettiin laitteiston toiminta. Kennojännite oli laskenut 3,42 volttiin. Lämpötila hauteessa oli laskenut 54 °C:een ja kennossa 47 °C:een. Säädettiin lämpölevy 2 → 3 (klo 9.05). Katolyytin syöttö toimi moitteettomasti. Anoditilassa ei enää vaahtoa. Pohdiskeltiin jonkinlaisen folion tai kannen laittamista hauteen päälle, jotta hauteen lämpö säilyisi eikä haihtumista tapahtuisi niin paljon.

Ke 9.11. (koe 2)

Huomattiin vesihauteen olevan lähes tyhjä, koska haihtuminen oli yön aikana ollut voimakasta ja todettiin, että katolyytin syöttö oli pysähtynyt jossain vaiheessa yön aikana, toistaiseksi tuntemattomasta syystä. Letkupumppu kyllä pumppasi koko ajan, mutta syöttöä kennoon ei tullut. Testattiin pumppua hetkellisesti suuremmalla



pyörimisnopeudella ja kaikki toimi moitteetta. Lopulta vika selvisi. Letku oli löystynyt pumpun sisällä ja letkun kiristäminen auttoi asiaa. Myös kennojännite oli yön aikana laskenut ja oli aamulla 3,21 V. Pari tuntia letkun kiristämisen jälkeen jännite nousi, ollen strippaukseen asti 3,33 V.

Ensimmäisten siemenlevyjen strippaus klo 12.10. Levyt stripattiin puukon avulla irti titaanilevystä. Visuaalisesti arvioiden levyt olivat hyvin samanlaisia keskenään. Molemmissa oli selkeästi havaittavissa ”kuplia” levyn pinnassa, lienee aiheutuneet hetkellisesti suuremmasta syötöstä. Muuten levyt näyttivät hyvinkin samanlaisilta kuin tehtaan tuotannosta saatavat siemenlevyt. Levyjen massat olivat 64,26 g ja 61,73 g, yhteensä siis 125,99 g. Teoreettisesti nikkeliä piti tuossa ajassa pelkistyä lähes 180 g, joten syötön katkeamisella oli merkitystä pelkistettyyn nikkelimäärään. Virtahyötysuhteeksi saatiin 70,1 %. Letkupumpun virtaus tarkistettiin mittaamalla virtausmäärää parin minuutin ajan.

Uusi prosessi käynnistettiin klo 12.22. Tällöin hauteen lämpötila oli 63 °C ja kennon 54 °C. Kennojännite oli 3,32 V. Klo 14.56 lämpölevyä säädettiin 3 → 2. Laitettiin ”kansi” hauteen päälle, haihtumisen estämiseksi ja lämmön säilyttämiseksi.

To 10.11.

Itse olin poissa, mutta sovin, että Juha-Pekka hoitaa prosessia päivän. Hän mm. lisäsi hauteeseen vettä. Katolyytin syöttö oli katkennut jossain vaiheessa, joten Juha-Pekka oli säätänyt letkupumppua mm. lisäten silikoniöljyä letkua pyörittävään osaan, jotta letku ei enää ”venyisi” ja katkoisi syöttöä. Lämpölevyä säädetty 2 → 3.

Pe 11.11.

Syöttö prosessissa on ollut tasaisempaa kuin edellisenä yönä. Edellisen päivän virityksistä on siis ollut hyötyä. Kennojännite oli 3,28 V, eli se oli laskenut vähän prosessin alkutilanteesta (3,32 V). Toisen nollakokeen strippaukset suoritettiin klo 12.00, eli hieman suunniteltua aiemmin. (Tällä ei sinällään merkitystä, koska koe jo epäonnistunut katolyytin syötön katketessa ensimmäisen yön aikana.) Saatujen

siemenlevyjen massat 60,06 g ja 55,60 g (teoreettinen massa tällä prosessiajalla olisi ollut 93,87 g/levy). Virtahyötysuhde näin ollen 61,6 %.

Ensimmäisen ja toisen kokeen perusteella laskettiin parametrit kolmannen nollakokeen tekemiseksi. Levyjen suunniteltua pienempi pinta-ala muuttaa virran määrän pienemmäksi, 3,48 ampeeriin. Katolyytin syöttökin pienenee hieman, uusi syöttö on 2,1 ml/min.

Ma 14.11. (koe 3)

Valmisteltiin laitteisto kolmatta nollakoetta varten. Diafragmaussi tyhjennettiin ”vanhasta” liuoksesta ja täytettiin uudella katolytyillä. Tarkistettiin letkun kiristys pumpussa ja säädettiin uusien parametrien mukaiset virta ja virtaus. Prosessi käynnistettiin klo 10.56, jolloin hauteen lämpötila oli 48 °C (kennon lämpötilaa ei mitattu). Prosessin käynnistysvaiheessa kennojännite oli 3,97 V. Hetken lämpölevyä pidettiin teholla 4, jotta saatiin haudetta lämmitettyä. Hauteen lämpötila nousi 71 °C:een (klo 11.48), jolloin siirryttiin takaisin teholle 3. Kennojännite tuossa vaiheessa oli selkeästi laskenut → 3,45 V.

Ti 15.11.

Aamulla tarkistettiin laitteiston toiminta. Hyvältä näytti, syöttö toimi ja hauteesta (65 °C) ei ollut haihtunut vettä kovin paljoa, vaikka lämpölevy teholla 3.

Tehtiin tulevaisuutta varten valmiiksi natriumlauryylisulfaattiliuos (1 %), josta voi lisätä katolyyttikanistereihin sopivan määrän saippuaa (5 ml → 10 l NiSO<sub>4</sub>).

Seleeniliuoksen teko ei onnistunut, sillä liuos tehdään natriumseleniitistä (Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>), jota saadaan vasta ensi viikolla. Kuitenkin seleenipitoisuudeltaan 1 g/l olevaa liuosta varten tarvittava natriumseleniittimäärä laskettiin jo etukäteen. Liuosta valmistetaan 0,5 litraa, johon Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>:a tarvitaan 1,6655 g.

Ke 16.11. (koe 4)

Prosessi oli toiminut jälleen koko yön moitteettomasti. Hauteeseen piti lisätä vettä, sillä hauteen lämpö (65 °C) oli haihduttanut vettä melko paljon. Kennojännitteen

arvo 3,30 V (klo 10.50). Nyt oli kuitenkin siis edellytykset saada ensimmäinen koe onnistumaan. Aamulla pidettiin myös palaveri valvovan opettajan kanssa. Opettajalle esiteltiin koelaitteisto ja kerrottiin, mitä tähän mennessä on tehty ja miten jatketaan. (Seuraavan palaverin ajankohdaksi päätettiin ti 13.12. klo 9.00.)

Emälevyn vaihto kennoon tapahtui klo 10.56 eli tasan 2 vuorokauden jälkeen. Uusi prosessi saatiin käynnistettyä klo 11, kun uusi emälevy oli saatu kunnolla paikoilleen kennoon sekä kiinni virtalähteeseen. Mitattavat arvot prosessia käynnistettäessä olivat: kennojännite 3,34 V ja hauteen lämpötila 66 °C.

Ensimmäinen anolyyttinäyte (n. 70 ml) otettiin n. 45 minuutin ajan, heti uuden prosessin käynnistyttyä. Näyte piti ottaa ennen levyn vaihtoa, mutta se unohtui ☹. Anolyttin vaihtuminen kennossa on kuitenkin hyvin hidasta, joten tulokseen ei näytteenottoajankohta tässä tapauksessa varmasti kovin paljon aiheuta muutoksia. Tulevaisuudessa lienee hyvä ottaa anolyttinäyte aina esim. tunnin ajan ennen strippausta (anolyyttiä kertyy tuona aikana n. 100 ml). Myös katolyytistä otettiin näyte. Nollakokeessahan katolyytti ei muutu, joten yksi näyte on edustava (vaikka eri katolyyttierät saattavatkin sisältää hieman eri määrän natriumlauryylisulfaattia, n. 5 ppm).

Stripatut siemenlevyt punnittiin ja massoiksi saatiin: syötön puoleinen levy 73,21 g ja ilman syöttöä olevan puolen levy 72,30 g. Suurta eroa ei siis massoissa ollut, vaikka silmin havaittavia eroja levyissä muutoin oli. Syötön puolella oli ”reikiä”, kun taas toisella puolella levy oli ”marjainen”.

Eilen tehty saippuasatsi osoittautui liian väkeväksi, kun ei meinannut tulla ulos pullosta ☹, joten se laimennettiin 0,5 %:ksi.

Laskettiin virtahyötysuhde ensimmäiselle onnistuneelle kokeelle. Tulokseksi saatiin 79,6 %.

To 17.11.

Aamulla todettiin, että prosessin alkukankeudet ovat ohi (ainakin toivottavasti), sillä ongelmia ei yön aikana ollut ilmaantunut. Sen jälkeen tehtiin uusi erä (10 l) saippuoi-tua katolyyttiä, lisäämällä katolyyttiin 10 ml 0,5 % natriumlauryylisulfaattiliuosta. Uuden katolyytin syöttö aloitettiin klo 10.25, edellisen kanisterillisen tyhjäntyessä sen verran, ettei letku enää yltänyt liuokseen. Samalla tarkistettiin kennojännite (3,26 V) ja hauteen lämpötila (64 °C).

Pe 18.11.

Taas on takana yö ilman ongelmia. Klo 8.00 lisättiin vettä hauteeseen ja tarkistettiin kennojännite (3,33 V) sekä lämpötilat: vesihaude 67 °C ja kenno 57 °C. Arvioitiin silmämääräisesti katolyytin kulutus (n. 2,3 l) kanisterin vaihdon jälkeen. (Todellinen katolyytin kulutus laskettiin asetetun virtauksen (2,1 ml/min) perusteella → 2,7 l.)

Odotellaan pientä kalomelielektrodia, jotta voitaisiin mitata katodin potentiaalia...

Anolyytinäyte (n.90 ml) otettiin tunnin ajan ennen strippausta. Näytteen vähäinen määrä mietitytti, joten prosessin alasajon jälkeen mitattiin katolyytin virtaus (1,8 ml/min), joka oli hieman oletettua (2,1 ml/min) pienempi. Kennojännite juuri ennen strippausta oli 3,34 V ja hauteen lämpötila 65 °C. Diafragma pussista otettiin pH:n määrittämistä varten näyte. Näytteen pH oli 1,31.

Strippaus tapahtui siis klo 11.00. Siemenlevyt olivat keskenään hyvin samanlaisia, tasaisia (alareunan ”marjoja” lukuun ottamatta), mutta myös massoiltaan lähellä toisiaan. Syötön puoleinen levy (72,68 g) oli melko tiukasti kiinni, irtosi kuitenkin puukolla stripattaessa. Toinen siemenlevy (73,23 g) irtosi selvästi helpommin. Tässä levyssä oli alareunassa havaittavissa pientä aaltoilua levyn pinnassa. Virtahyötysuh-teeksi tälle kokeelle saatiin 79,8 %.

Elektrolyysikenno tyhjennettiin, puhdistettiin ja jätettiin odottamaan maanantaita, jolloin seuraava prosessi käynnistetään.

Ma 21.11. (koe 5)

Koelaitteisto kasattiin ja täytettiin kenno anolyytillä (n.1,6 l) ja diafragmaussi katolyytillä (n.0,5 l). Uusi prosessi käynnistettiin klo 10.02, jälleen hieman muuttuneilla parametreilla. Prosessiin syötettiin virtaa 3,43 A, katolyytin syöttö oli 2,1 ml/min. Kennojännite kokeen alussa oli 3,83 V ja hauteen lämpötilaksi mitattiin 59 °C ja kennon lämpötilaksi 40 °C. Emälevy nro 1.

Hetki prosessin käynnistyksen jälkeen, havaittiin katolyytin syötössä ongelmia. Ongelmien aiheuttaja löytyi katolyyttikanisterista, imuletku oli kiertynyt nestepinnan yläpuolelle ja imi pelkkää ilmaa prosessiin. Korjaava toimenpide suoritettiin laittamalla imuletkun päähän pieni lasiputki, jotta letku pysyisi nestepinnan alla.

Valmistettiin 1 l seleeniliuosta (seleeniä 0,5 g/l), liuottamalla natriumselenaattia katolyyttiin. Tätä liuosta lisätään 10 ml 5 litraan katolyyttiä ja saatua liuosta (seleenipitoisuus 1 mg/l) aletaan syöttää prosessiin kokeen puolivälissä.

Klo 14.00 tarkistettiin laitteiston toiminta. Lasiputki oli toiminut ja letku pysynyt nestepinnan alapuolella, joten katolyytin syötössä ei enää ollut ongelmia. Kennojännite oli tällöin 3,29 V, hauteen lämpötila 65 °C ja kennon 57 °C.

Ti 22.11.

Vesihauteseen lisättiin vettä ja tarkistettiin elektrolyysin toiminta. Tehtiin seleeniä (1 mg/l) sisältävä katolyyttiliuos, sekoittamalla natriumselenaattiliuosta (0,5 g/l) 10 ml ja natriumlauryylisulfaattiliuosta (0,5 %) 5 ml ja laimentamalla tämä 5 litraksi katolyytillä.

Tarkasteltiin prosessia ennen katolyytin vaihtoa. Toinen siemenlevyistä (taustapuolella oleva eli syötötön) oli vääntynyt yläreunastaan irti titaanilevystä. Anodeilla oli havaittavissa melko voimakasta kaasunkehitystä.

Seleenipitoista katolyyttiä alettiin syöttää prosessiin klo 10.02. (Itse asiassa prosessiin asti uusi katolyytti virtasi n. 10 min myöhemmin, sillä syöttöletkussa oli edellistä katolyyttiä n. 20 ml.) Kennojännite katolyytin vaihtohetkellä oli 3,26 V ja

lämpötilat: haude 64 °C sekä kenno 57 °C. Tilannetta seurattiin tarkasti ensimmäisen puolen tunnin ajan vaihdon jälkeen, mutta muutoksia prosessissa ei havaittu. Myöskään kahden tunnin kuluttua ei muutoksia ollut tapahtunut. Viritettiin katolyytin imuletku muoviputken avulla kanisterin pohjalle, jottei se nouse pois liuoksesta.

Viettiin n. 10 litraa anolyyttiä elektrolyysin tuotantoaltaan ylivuotoon, josta se kulkeutuu prosessiin.

Ke 23.11. (koe 6)

Kennojännite hieman noussut yön aikana, aamulla se oli 3,30 V. Hauteen lämpötila oli 68 °C ja kennossa liuoksen lämpötila oli 56 °C. Ei juurikaan havaittavissa muutoksia prosessissa edelliseen päivään verrattuna.

Anolyytinäyte klo 9 alkaen, levynvaihtoon / strippaukseen asti (10.02). Näytemääräksi tuli n.90 ml.

Prosessi ajettiin alas klo 10.02 ja vaihdettiin uusi emälevy edellisen tilalle.

Levyä vaihdettaessa huomioitava, että diafragmaussi pitää tyhjentää seleenipitoisesta katolyytistä ja täyttää ”puhtaalla” katolyytillä ennen uuden prosessin käynnistystä.

Katolyytistä otettiin näyte seleenin analysointia varten. Myös katoditilasta otettiin näyte pH:n määrittämistä varten, diafragmaussin tyhjennysvaiheessa. Mitattiin näytteen pH, joka oli 1,09 eli melko alhainen.

Ennen uuden prosessin aloitusta, tarkistettiin liuoksen syöttönopeus, samalla tyhjentäen letkut seleenipitoisesta katolyytistä. Virtaukseksi saatiin 2,0 ml/min eli hieman vähemmän kuin oli alun perin asetettu, mutta sen todettiin olevan riittävä.

Uusi prosessi saatiin käynnistettyä klo 10.20, kennojännitteen arvon ollessa tuolloin 3,49 V sekä lämpötilojen arvoilla 67 °C (haude) ja 54 °C (kenno). Käytettiin emälevyä nro 2.

Pian prosessin käynnistyksen jälkeen ihmetystä aiheutti kennojännitteen melko nopea pieneneminen. Klo 10.30 se oli 3,44 V ja klo 10.40 3,41 V.

Kun uusi prosessi oli saatu toimimaan suunnitellusti, niin voitiin tutkiskella kasvatettuja siemenlevyjä ja seleenin vaikutusta niihin. Mielenkiintoinen seikka ennen stripausta oli huomata, että siemenlevyt olivat molemmin puolin yläreunoistaan kääntyneet irti titaanilevystä. Kakkospuolen (syötöttömän puolen) levyn yläreuna oli kääntynyt auki muutaman millin ja levyn alle, titaanin pinnalle oli kasvanut ns. toinen levy. Ykköspuolen (syötön puoli) levy oli suurempi, mutta irronnut yläosastaan titaanilevystä. ”Marjaisuutta” ei näissä siemenlevyissä juuri ollut havaittavissa. Ainoastaan ykköspuolen levyssä oli reikiä. Vaikuttaa siltä, että kuuden arvoisella seleenillä on siltäkin vaikutusta. Kuvattiin tuotettuja siemenlevyjä, jotta saatiin ”todistusaineistoa” vertailua varten.

Punnittiin siemenlevyt, joiden massat olivat 67,50 g ja 67,35 g. Virtahyötysuhteeksi saatiin näin ollen 74,7 %.

To 24.11.

Aamulla lisättiin vettä hauteeseen. Kennojännite (klo 9) 3,38 V ja lämpötilat 69 °C ja 58 °C. Havainnoitiin, että 2-puolen levy oli taas kääntynyt hieman auki titaanilevystä. Tämä johtunee titaanilevyn mahdollisista epäpuhtauksista, joita on saattanut vesipesun jälkeen levyyn jäädä. Seuraava koe (ma 28.11.) suoritetaan jo prosessissa käytetyllä titaanilevyllä (nro 3).

Valmistettiin uusi seleenipitoinen katolyytti, laimentamalla 4 ml saippualiuosta ja 40 ml selenaattiliuosta 4 litraksi NiSO<sub>4</sub>:llä. Tällöin seleenilisäys on siis 5 mg/l.

Klo 10.20. kennojännite oli 3,38 V ja hauteen lämpötila 66 °C. Tällöin syöttöön vaihdettiin uusi katolyyttikanisteri. Samalla kennojännite putosi, ollen 3,27 V (klo 10.22). Kennojännitettä seurattiin tarkoin seuraavan puolen tunnin ajan. Kymmenen minuutin välein otettiin mittaustulokset, jotka olivat seuraavanlaisia: 3,26 (10.30); 3,23 (10.40) ja 3,23 (10.50). Kennojännitteen lasku saattoi aiheutua syöttöletkun päälle kertyneestä sulfaatista, joka oli kosketuksissa katodiin.

Katolyytin vaihtotilanteessa letku saattoi hieman kääntyä, jolloin kosketus mahdollistui. Käännettiin letkua hieman eri suuntaan, jotta kosketusta ei enää tapahtuisi. Asia tarkistettiin klo 11.40, jolloin kennojännite oli 3,22 V, vaikka kosketusta katodille ei enää ollut.

Mitattiin parin liuoksen pH-arvot. Puhtaan nikkelisulfaatin (NiSO<sub>4</sub>) pH oli 4,68 ja seleenipitoisen katolyytin, (jossa oli 5 ppm natriumlauryylisulfaattia ja lisättyä seleeniä 1 mg/l) pH oli 4,62.

Pe 25.11.

Kennojännite (klo 8.30) 3,23 V ja hauteen lämpötila 68 °C. Syöttö toiminut normaalisti koko yön, ei ongelmia. Anolyytinäyte otettiin klo 9.20 – 10.20. Kennojännitettä seurattiin taas tarkemmin, arvot: klo 9.20 3,22 V; 10.00 3,22 V ja 10.20 3,23 V. Huomattiin, että kennojännitteen arvo muuttuu aika paljon, mikäli liikauttaa virtalähteen sähköjohtimia. Tämä voi siis olla syynä kennojännitteen vaihteluun. Johtimet liikahtavat tehtäessä prosessiin muutoksia, koska letkut liikkuvat, hauteen kansi liikkuu yms.

Prosessin alasajo klo 10.20. Katoditilasta otettiin näyte pH:n määrittämistä varten sekä katolyytinäyte syöttökanisterista. Katoditilan pH:ksi määritettiin 1,06. Mitattiin liuoksen syöttö, joka oli n. 2 ml/min (10 ml – 4min58s).

Lisäksi mitailtiin anodien ja katodin liuosinnan korkeutta kennon pohjasta, mikä osoittautui aika hankalaksi. Tällä hetkellä näyttää siltä, että headia ei katoditilassa ole. Tarkemmat mittaukset suoritetaan maanantaina kennoa täytettäessä.

Siemenlevyjä ei vielä stripattu irti emälevystä, sillä ne piti ensin kuvata. Digikamera oli kuitenkin mennyt rikki ☹, joten kuvaus ja strippaus suoritetaan ensi viikolla. Havainnot levyistä: Levy 1 oli ainakin yläreunastaan irti, saattaa olla melkeinpä kokonaan ja levyn alareunassa oli jonkin verran kaasukuplien irtautumisesta aiheutuneita reikiä. Levy 2 oli lähes kokonaan irti, ainakin 1/3 yläreunasta aivan auki. Levyn pinta oli melko tasainen, vain muutama reikä levyn alareunassa.



Levyt pysyvät kiinni listojen alle kasvaneiden reunojen avulla? Punnitus tapahtuu siis strippauksen jälkeen ensi viikolla.

Pestiin laitteisto ja jätettiin kuivumaan ja odottamaan seuraavaa koetta.

Ma 28.11. (koe 7)

Kasattiin pienoiselektrolyysi, mitattiin anodien ja katodin väliset etäisyydet (35 ja 36 mm) sekä tutkittiin liuosspinnan korkeutta anodi- ja katoditilassa elektrodeissa näkyvien rajojen avulla headin selvittämiseksi. Säädettiin liuosyöttö arvoon 2,1 ml/min, mittaamalla 10 ml:n syöttöön kuluvan aika. Sitten täytettiin kenno anolyytillä (1800 ml) ja diafragma pussi katolyytillä (500 ml). Diafragma pussia täytettäessä huomattiin, että headia ei muodostu, sillä heti anoditilan liuosspinnan ylitettyään, katolyytti virtaa suoraan pussin läpi. Tämä johtuu varmastikin pussin suuresta pinta-alasta virtaukseen nähden.

Prosessi käynnistettiin klo 9.47, virralla 3.43 A. Tuolloin kennojännite oli korkealla (4,60 V), mutta lähti siitä melko nopeasti laskemaan. Hauteen lämpötila oli prosessin käynnistyshetkellä 50 °C, sekä kennon lämpötila 32 °C. Tässä kokeessa käytössä siis titaanilevy nro 3.

Ti 29.11.

Kennojännite aamulla 3,14 V ja hauteen lämpötila 65 °C. Prosessissa ei havaittavissa muuta muutosta, kuin 2-levyn lievä irtautuminen emälevyn yläreunasta.

Kuvattiin edelliset (seleenilisäys 5 mg/l) siemenlevyt ja stripattiin. Levyjen massat olivat 69,96 g (1) ja 64,20 g (2). Massojen perusteella laskettiin virtahyötysuhteeksi 74,3 %.

Tehtiin lisää liuosta, jonka seleenilisäys 1 mg/l, jotta voidaan uusina tämän pitoisuuden koe. Tämän katolyytin syöttö aloitettiin klo 9.45, kun edellinen katolyytti oli vähissä, melkein pä loppu. Imuletku ei ollut enää nestepinnan alapuolella, joten katolyytin syötössä oli ollut pieni tauko. Asia kuitenkin korjaantui nopeasti katolyytikanisterin vaihdon jälkeen. Kennojännite vaihdon aikaan oli 3,11 V ja lämpötilat

66 °C (haude) ja 58 °C (kenno). Katodilla oli havaittavissa runsasta kaasunkehitystä, johtuen todennäköisesti hetkellisestä liuosyötön katkoksesta.

Viettiin n. 5 l anolyyttiä elektrolyyisin tuotantoaltaan ylivuotoputkeen.

Numeroitiin käytetyt emälevyt, jotta ne pystytään yhdistämään kuhunkin kokeeseen.

Ke 30.11.

Klo 9.53 aloitettiin anolyttinäytteen otto. Tuolloin kennojännitteen arvo oli 3,14 V sekä hauteen lämpötila 68 °C ja kennon lämpötila 56 °C. Strippauksen piti tapahtua klo 9.47, mutta anolyttinäytteenoton alkamisen myöhäisen ajankohdan vuoksi ”venytetään” prosessia ainakin tunnin pidemmäksi. Tämä huomioidaan sitten laskettaessa virtahyötysuhdetta tuotetuille siemenlevyille.

Prosessin alasajo klo 11.17 eli 1,5 h myöhemmin kuin oli alun perin suunniteltu. Katoditilan pH määritettiin jälleen diafragmapussista otetusta näytteestä, pH oli 1,34.

Uutta prosessia ei voitu vielä käynnistää, sillä 2-puolen siemenlevy oli kasvanut kiinni pussiin ja näin ollen pussi levyineen viettiin dokumentoitavaksi. Syötön puoleinen levy näytti hyvältä, eikä ollut irronnut titaanilevystä kuten aiemmin seleeniä lisättäessä. 2-puolen levy sitä vastoin oli alareunastaan kupruillut ja kasvanut kiinni pussiin. Aivan kuin emälevyissä olisi kohta, johon nikkeli ei kiinnity vaan kasvaa pois päin levystä.

Seuraavaan kokeeseen valmistettiin uusi saippuoitu katolyytti (20 mg natriumlauryylisulfaattia 4 litraan katolyyttiä), koska edellisen toimivuudesta ei enää ollut varmuutta.

Stripattiin ja punnittiin tuotetut siemenlevyt. Syöttöpuolen levy oli suhteellisen tiukasti kiinni emälevyissä ja oli pinnaltaan hyvin tasainen. Levyn massaksi saatiin 65,65 g. Toisella puolella ollut levy (2) oli siis alareunastaan halkeillut, kasvanut kiinni pussiin. Yläreunassa oli pienen pieni kiertymä emälevystä ulospäin, kuitenkin kiertymän alla oli kerros titaanilevyssä kiinni olevaa nikkeliä. Myös tämä levy oli

paljon tiukemmin kiinni emälevyissä kuin aiemmat seleenilisäyksen jälkeiset levyt. Levyn massa oli 69,75 g + pussiin kiinnikasvaneen nikkelin massa. Molemmat levyt olivat hieman aaltoilevia, mikä johtunee diafragma pussin huonosta kiristyksestä.

To 1.12.

Siirrettiin edellisen päivän kuvat koneelle ja pestiin koelaitteisto seuraavaa koetta varten. Irrotettiin pussiin kasvanut nikkeli ja pussitettiin raami uudelleen. Nikkeliköön massa oli 3,10 g. Tämän perusteella pelkistetyn nikkelin kokonaismassa oli 138,50 g. Teoriassa tuossa kokeessa olisi nikkeliä pitänyt pelkistyä 185,926 g. Virtahyötysuhde oli näin ollen 74,5 %.

Ma 12.12. (koe 8)

Reilun viikon tauon jälkeen saatiin taas prosessi käyntiin. Koelaitteisto koottiin normaalisti ja täytettiin kenno anolyytillä ja diafragma pussi katolyytillä. Emälevynä käytettiin levyä nro 1 ja katolyytinä puhdasta nikkelisulfaattia, jossa ei seleenilisäystä. Prosessin alkutilanteessa (klo 10.40), virran ollessa 3,43 A ja virtauksen 2,1 ml/min, lämpötila kennossa oli 37 °C ja hauteessa 55 °C sekä kennojännite 3,99 V. Prosessin käynnistyttyä oli kennossa havaittavissa vaahtoamista, mikä johtui kaasun muodostumisesta. Hetkeä myöhemmin (klo 10.50), kennojännite oli pikkuisen kohonnut 4,03 volttiin. Muut arvot pysyivät samoina.

Kennojännitettä mitattiin vielä klo 12.38, jolloin sen arvo oli 3,54 V. Tällöin hauteen lämpötila oli 63 °C, kennon lämpötilaa ei mitattu.

Kauan kaivattu seleniitti saapui labraan... ..vihdoinkin. ☺

Ti 13.12.

Aamulla oli taas aika täyttää vesihaudetta. Lämpötila hauteessa laski vesilisäyksen myötä 68 °C:sta 52 °C:een. Kennojännitteen arvo oli 3,45 V (klo 9.08).

Valmistettiin seleenipitoinen katolyyttiliuos, samanlainen kuin ensimmäisessä seleenikokeessa (lisätty Se<sup>6+</sup>-pitoisuus 1 mg/l). Käytetään myös samaa emälevyä sekä samanlaisia liuoksia, ensimmäisen kokeen uusimiseksi. Uusinta suoritetaan, koska

tulokset eivät olleet ensimmäisellä kerralla odotettuja. Selvitetään, vaikuttaako  $\text{Se}^{6+}$  todellakin elektrolyysiin, vai oliko emälevyjen pinnalla vain epäpuhtauksia, jotka aiheuttivat siemenlevyjen irtoamisen.

Ennen seleenin lisäystä tutkittiin levyä visuaalisesti ja huomattiin, että molemmat levyt olivat yläreunastaan hieman auenneet anolyytin ylivuodon puoleisesta päädyttä, ei kuitenkaan niin paljoa, kuten aiemmissa kokeissa.

Klo 10.40 vaihdettiin seleenipitoisen katolyytin syöttö prosessiin. Tuolloin kennojännite oli 3,48 V ja hauteen lämpötila 62 °C ja kennon lämpötila 55 °C.

Ke 14.12. (koe 9)

Klo 7.40 päivä alkoi jälleen veden lisäyksellä hauteeseen. Lämpötila hauteessa oli 68 °C (vesilisäyksen jälkeen 56 °C, nousten kuitenkin kohti alkuperäistä arvoa) ja kennossa 57 °C. Kennojännitteen arvo tuolloin oli 3,41 V ja se pysyi lähes muuttumattomana koko prosessiajan loppuun (klo 10.40) asti. Silmin havaittavia muutoksia ei prosessissa seleenin vaikutuksesta ollut huomioitavissa. Myöskään siemenlevyt eivät olleet aukeilleet enempää.

Valmistettiin 5 litraa ”puhdasta” katolyyttiä, liuottamalla 25 mg natriumlauryylisulfaattia  $\text{NiSO}_4$ :iin. Haettiin lisää näytepurkkeja ja vietiin n. 6 l anolyyttiä elektrolyysialtaan (nro 126) ylivuotoputkeen.

Otettiin anolyyttinäyte tunnin ajan ennen prosessin alasajoa. Lisäksi alasajon jälkeen otettiin näyte katolyytistä sekä pH:n määrittämistä varten näyte liuoksesta diafragma pussin sisältä.

Diafragma pussi täytettiin ”puhtaalla” katolyytillä ja uusi prosessi käynnistettiin klo 11.30, jolloin kennojännite oli arvossa 3,64 V ja lämpötilat: hauteessa 68 °C ja kennossa 58 °C. Jo 10 minuutin kuluttua kennojännite oli laskenut 3,43 volttiin, muiden arvojen pysytellessä samoina.

Edellisen prosessin siemenlevyt kuvattiin, stripattiin ja punnittiin. Havainnot levyistä olivat keskenään hyvin yhtenevät; molemmat levyt olivat melko tiukasti kiinni emälevyssä ja olivat ulkopinnaltaan samanlaiset, muutamia kaasukuplien aiheuttamia reikiä havaittavissa. 2-puolen levyssä oli kuitenkin sisäpinta (titaanilevyä vasten oleva pinta) hapera ja liuskamainen. Levyn nro 1 massa oli 65,64 g ja levyn 2 massa 69,27 g, yhteensä siis 134,91 g. Tästä voitiin virtahyötysuhteeksi laskea 74,7 %.

Mitattiin katodin potentiaali kalomelielektrodilla Mittaustulokseksi saatiin n. -800 mV, joka ei kuitenkaan välttämättä ollut aivan oikea. Mittaaminen oli hankalaa, sillä elektrodi oli melko suuri, eikä meinannut mahtua diafragmapussin sisälle. Mittarin lukemakin hieman heittelehti. Välillä lukema oli -795 mV, hetken kuluttua jo lähes -850 mV.

To 15.12.

Jälleen lisättiin vettä hauteeseen ja kirjattiin ylös eri arvoja (klo 7.11): kennojännite 3,31 V; hauteen lämpötila 68 °C ja kennon lämpötila 57 °C. Hetkeä myöhemmin mitattiin myös katodin potentiaalia, joksi saatiin n. -769 mV.

2-levyn yläreunassa havaittiin lievä irtoama titaanilevystä. Irtoamisen/aukeamisen syy on toistaiseksi epäselvä. Emälevyssä ei pitänyt olla vikaa, koska samaa levyä on käytetty jo aiemminkin. Asia selvinnee strippausvaiheessa.

Valmistettiin 0,5 litraa natriumseleniittiliuosta, jonka seleenipitoisuus on 1 g/l, jolloin natriumseleniittiä punnittiin 1,667 g ja liuotettiin se NiSO<sub>4</sub>:iin. Tästä liuksesta voidaan sitten laimentaa kokeisiin soveltuvat pitoisuudet. Ensimmäiseen Se<sup>4+</sup> lisäykseen mennessä ei seleniitti ihan täydellisesti ehtinyt katolytyttiin liueta, mutta seleniittiliuksesta kuitenkin otettiin 4 ml, joka laimennettiin 4 litraksi, eli pitoisuudeksi piti tulla siis 1 mg/l.

Seleenilisäys katolytyttiin tapahtui klo 11.30, jolloin kennojännite oli arvossa 3,39 V sekä lämpötilat 68 °C (haude) ja 59 °C (kenno). 20 minuuttia myöhemmin mitattiin katodin potentiaali, joksi saatiin -762,2 mV. Mittaaminen sujui helpommin kuin aiemmin, sillä lukema tarkentui nopeasti ja laite jopa piippasi valmiin tuloksen merkiksi.

Klo 13.05 mitattiin vielä katodipotentiaali, jonka arvoksi saatiin 790,7 mV. Tuolloin kennojännite oli 3,43 V ja lämpötilat 67 °C ja 59 °C.

Pe 16.12.

Klo 8.30 hauteen vesilisäys noin 2,5 litraa, kennojännite 3,37 V ja lämpötilat 66 °C ja 53 °C. Katodipotentiaali oli -806,6 mV elektrodin ollessa upotettu liuokseen syvemmälle kuin aiemmin tai -791,5 mV, kun elektrodi oli liuoksessa saman verran kuin aiemmissa mittauksissa.

Nopean seleniittiliuoksen tarkastelun jälkeen vaikutti siltä, että seleniitti oli yön aikana liuennut katolytyttiin, joten seuraavat seleenilisäykset sujunevat tarkemmin.

Anolyttinäytteen otto alkoi klo 10.30, jolloin saatiin seuraavanlaisia mittaustuloksia: kennojännite 3,41 V; hauteen lämpötila 64 °C ja kennon lämpötila 55 °C. Näyttemääräksi saatiin n. 80 ml.

Klo 11.23 mitattiin katodipotentiaali sekä vertailun vuoksi myös anodipotentiaali. Tuloksiksi saatiin -778,1 mV (katodi) ja +1652,2 mV (anodi).

Mittausten jälkeen suoritettiin prosessin alasajo (klo 11.30). Tällöin otettiin näytteet sekä katoditilasta (pH:n määrittäminen), että katolyttikanisterista (katolyttinäyte). Määritettiin katoditilan pH-arvoksi 0,98. Emälevy (2) siemenlevyineen kuvattiin ja arvioitiin visuaalisesti ja sitten stripattiin siemenlevyt irti. Siemenlevyjen massat olivat: 65,92 g (1) ja 60,30 g (2). Vhs 69,9 %.

Laitteisto pestiin ja jätettiin odottamaan maanantaita ja seuraavaa koetta.

Ma 19.12.

Laitteisto kasattiin, kenno täytettiin ja prosessi käynnistettiin klo 12.08. Lämpötila hauteessa oli tuolloin 51 °C ja kennossa 35 °C. Kennojännite oli prosessin käynnistyttyä 4,53 V, mutta laski melko nopeasti. Klo 12.15 se oli 3,91 V ja klo 12.32 se oli laskenut jo tasolle 3,64 V. Prosessissa käytettiin emälevyä nro 2.

Reilu pari tuntia myöhemmin (klo 15.04) tehtiin samat mittaukset: kennojännite 3,28 V ja lämpötilat 74 °C ja 63 °C sekä lisäksi mitattiin katodipotentiaali, -805,7 mV. Havaittavissa selvästi korkeampi hauteen lämpötila kuin aiemmin, vaikka lämpölevyn asetukset ovat samat.

Ti 20.12. (koe 10)

Aamulla labraan saavuttaessa, todettiin syötön katkenneen yön aikana, letku oli jälleen kiertynyt pumpun sisään eikä näin ollen pumpannut katolyyttiä prosessiin. Tästä johtuen noin litra anolyyttiä oli haihtunut ja pinta kennossa laskenut roimasti. Päätettiin keskeyttää koe ja käynnistää prosessi uudelleen. Tässä kokeessa oli tarkoitus tänään (20.12.) lisätä 0,5 mg/l seleeniä, mutta lisäys tapahtuukin vasta keskiviikkona 21.12.

Täytettiin anoditila anolyytillä sekä diafragmaussi katolyytillä ja vaihdettiin emälevyksi nro 1. Prosessi käynnistettiin klo 8.14, jolloin kennojännite oli arvossa 3,40 V ja hauteen lämpötila 65 °C sekä kennon lämpötila 50 °C.

Palaveri ohjaavan opettajan kanssa klo 9 alkaen. (Seuraava palaveri 25.1.06 klo 9.)

Klo 11.43 tarkistettiin kennojännite (3,17 V) sekä hauteen lämpötila (77 °C). Myös syöttöä tarkkailtiin ja todettiin, että letku siirtyy taas pikkuhiljaa pumpun sisäpuolelle. Tehtiin korjaavia toimenpiteitä, kiristettiin letkunpidikettä ja lisättiin pumpun pyörivälle osalle teflon-suihketta, jotta letku liukuisi paremmin rullien päällä eikä siirtyisi pumpun sisälle.

Ke 21.12.

Aamulla lisättiin vettä hauteeseen, sekä tarkistettiin syöttö. Todettiin, että syötössä ollut pieni katkos, imuletkun siirryttyä nestepinnan yläpuolelle. Katkos kuitenkin melko lyhyt, sillä siirrettäessä letku nestepinnan alle, syöttöä tuli prosessiin melko nopeasti. Letkussa ei siis ollut kovin paljon ilmaa. Katolyyttimäärä tässä vaiheessa vähäinen, joten vaihdettiin seleeniliuokseen jo klo 7.10. Käytettiin  $\text{Se}^{4+}$  -pitoisuudeltaan 1 mg/l olevaa katolyyttiä, koska uutta (0,5 mg/l) ei ehditty vielä valmistaa. Kennojännite seleenilisäyksen jälkeen oli 3,32 V ja lämpötilat 79 °C ja

60 °C. Katodipotentiali mitattiin klo 9.33 ja sen arvoksi saatiin -765,8 mV. Muut mittaustulokset samalla ajanhetkellä olivat: kennojännite 3,31 V ja lämpötilat 75 °C ja 65 °C.

Tämän jälkeen mitattiin tuotettujen siemenlevyjen kovuuksia SAMK:n tekniikan Porin yksikössä.

To 22.12.

Klo 7.15 aloitettiin anolyttinäytteen otto. Tuolloin kennojännite oli 3,25 V ja lämpötila hauteessa 70 °C ja kennossa 58 °C (lämpölevy säädetty edellisenä päivänä teholliselle 2). Seuraavat mittaukset tehtiin klo 8.13, jolloin lämpötilat olivat 67 °C ja 58 °C, katodipotentiali -791,6 mV ja kennojännite 3,43 V.

Prosessin alasajo tapahtui klo 8.15. Katolyytistä sekä katodipussista otettiin näytteet. Katodipussin näytteestä määritetään ensin pH ja sitten analysoidaan kuten anolyttinäytteenä ja katolyttinäytteetkin.

Pestiin laitteisto ja jätettiin se odottamaan seuraavaa koetta. Kuvattiin kasvaneet levyt ja sitten stripattiin ne irti emälevystä sekä punnittiin. Massoiksi siemenlevyille saatiin 51,11 g (levy 1) ja 62,55 g (levy 2). Virtahyötysuhde tässä kokeessa pelkistetylle nikkelimäärälle laskettuna on 63,0 %.

Levyt olivat keskenään hyvin erilaisia, syöttöpuolen levy oli tasainen ja irtosi puukolla stripattaessa melko helposti, (ei kuitenkaan itsekseen reunalistojen poiston jälkeen, kuten aiemmin). Toinen levy olikin reilusti ”marjainen” ja hyvin tiukasti kiinni emälevyssä. Kumpikaan levyistä ei ollut yläreunastaan auennut kuten aikaisemmat. Levyjen erilaisuus sekä massojen suuri ero saattavat aiheuttaa lämpötilanvaihteluista kennossa. Aiemmin lämpötila on pysynyt melko hyvin n. 60 °C:ssa, mutta tässä kokeessa se nousi jopa 80 °C:een, vaikka mitään muutoksia prosessissa ei tehty.

Mitattiin katodipussista otetun näytteen pH arvo, joka oli 1,33. Tehtiin analyysitilaus 3 näytteelle.



Ke 11.1. (koe 11)

Parin viikon tauon jälkeen aloitettiin taas kokeet. Tehtiin 4 l katolyyttiliuosta, lisäämällä nikkelisulfaattiin 20 mg natriumlauryylisulfaattia. Kasattiin pienoiselektrolyysi ja täytettiin anolyytillä ja katolyytillä. Tarkistettiin katolyyttisyöttö; 2,1 ml/min. Käynnistettiin prosessi klo 11.13, jolloin hauteen lämpötila oli 50 °C, kennojännite 4,13 V ja virran arvo totutusti 3,43 A. Klo 12.02 mitattiin myös katodipotentiali, joka oli -855,5 mV, kennojännite oli tuolloin 3,67 V ja lämpötilat 60 °C (haude) ja 50 °C (kenno). Mittaukset suoritettiin myös klo 14.50, jolloin kennojännite oli 3,33 V ja lämpötilat 66 °C sekä 59 °C.

Prosessissa käytettiin emälevyä nro 2.

To 12.1.

Aamulla klo 9.13 kirjattiin mittaustulokset: kennojännite 3,49 V, lämpötilat 66 °C ja 58 °C sekä katodipotentiali -807,3 mV. Tehtiin uusi katolyytti, jossa Se<sup>4+</sup>-lisäys on 0,5 mg/l. Tämän katolyytin syöttö aloitettiin klo 11.13, jolloin katodipotentiali oli -791,1 mV.

Mitattiin katodipotentiali seleenilisäyksen jälkeen (klo 12.20) ja saatiin tulokseksi -796,7 mV.

Pe 13.1.

Kennojännite 3,39 V ja lämpötilat 67/59 °C (haude/kenno) kello 10.04. Katodipotentiali oli tuolloin -795,3 mV. Anolyytinäyte otettiin klo 10.13 alkaen.

Prosessin alasajo tapahtui klo 11.13 mittausrvojen ollessa 3,32 V; 65/58 °C ja -810,3 mV. Myös syötetystä katolyytistä otettiin näyte sekä katodipussista. Katodipussin näytteestä määritettiin pH, joka oli 1,16.

Kuvattiin, stripattiin ja punnittiin siemenlevyt. Massat olivat 72,30 g (1) ja 71,56 g (2). Molemmat levyt irtosivat suhteellisen helposti, 2-levy suoraan reunalistaa raottaessa ja 1-levy melko pian sen jälkeen. 1-levy oli pinnaltaan hyvin tasainen, alareu

nassa muutamia marjoja. 2-levyssä oli selkeästi suurempia marjoja ja enemmän kuin syötön puolella.

Virtahyötysuhde 79,7 %.

Ke 18.1. (koe 12)

Käynnistettiin uusi prosessi klo 10.50. Käynnistyksen yhteydessä tehtiin mittaukset, kennojännite oli 4,23 V ja lämpötilat 44/32 °C sekä katodipotentiali -1016,8 mV. (Katodipotentialin lukema oli ensin -1038 mV, mutta pysähtyi lopulliseen arvoonsa, -1016,8 mV, vasta n. 5 minuutin kuluttua.)

Mittaukset toistettiin vajaan tunnin kuluttua (11.40) jolloin kennojännite oli laskenut 3,55 volttiin ja lämpötilat nousseet 53/45 asteeseen. Tällöin oli myös havaittavissa runsasta vaahdonmuodostusta kennossa.

Prosessissa käytettiin tällä kertaa siemenlevyä nro 3.

10 litraa anolyyttiä elektrolyysiin, tuotantoaltaan 126 ylivuotoon.

To 19.1.

Aamulla veden lisäys hauteeseen ja mittaukset (klo 10.00): kennojännite 3,23 V sekä lämpötilat 65/56 °C.

Valmistettiin uusi katolyytti, jossa seleenilisäys 0,8 mg/l. (3,2 ml seleniittiliuosta, 4 l NiSO<sub>4</sub> sekä 20 mg natriumlauryylisulfaattia.)

Katolyytin vaihto klo 10.50, jolloin mittaustulokset olivat 3,25 V; 63/56 °C ja katodipotentiali -801,8 mV. Mittaukset tehtiin kertaalleen vielä klo 12.05: 3,23 V; 65/57 °C ja -805,1 mV.

Pe 20.1.

Klo 9.40 kirjattiin päivän ensimmäiset mittaustulokset, jotka olivat seuraavanlaiset: 3,21 V (kennojännite) ja 67/58 °C (lämpötilat, haude/kenno). Noin tunnin kuluttua

(klo 10.35) mitattiin myös katodipotentiaali, joka oli -804,2 mV. Kennojännite pysytteli samoissa lukemissa koko päivän ajan ja lämpötilan vaihtelut olivat hyvin pieniä.

Analyytinäytteen otto aloitettiin klo 9.43 ja prosessin alasajo tapahtui klo 10.50. Tuolloin otettiin myös katolyytinäyte sekä katodipussin näyte, josta määritettiin pH (0,94).

Tässä vaiheessa siemenlevyt näyttivät olevan tiukasti kiinni emälevyssä, mutta kun se kolahti pöytää vasten, siemenlevyt selkeästi aukesivat titaanisesta emälevystä. Ne eivät kuitenkaan irronneet vielä kokonaisuudessaan.

Strippaus tapahtui hyvin helposti, molemmat levyt irtosivat heti reunalistaa raotettaessa.

Levyjen rakenne näytti hyvältä, 1-levyn pinta oli hyvin tasainen, vain pari pientä kaasukuplan jättämää koloa ja muutamia reunalistan epätasaisuudesta johtuvia marjoja levyn alareunassa. 2-levyssä oli havaittavissa vain hieman marjaisuutta levyn keskiosassa sekä diafragmaussin muotoa myötäilevä aaltokuvio levyn alaosassa. Levyjen massat olivat: 73,61 g (1) ja 66,68 g (2). Selkeä ero on siis havaittavissa. Virtahyötysuhteeksi tälle kokeelle saatiin 77,7 %.

Ma 23.1. (koe 13)

Laitteisto koottiin ja prosessi saatiin käyntiin klo 9.07. Kennojännite oli jälleen (aiemminkin ”taukojen” jälkeen) korkealla (5,0 V), johtuen ilmeisimmin hapettuneista anodeista. Hauteen lämpötila prosessia käynnistettäessä oli 52 °C ja kennon lämpötila 32 °C. Katodipotentiaali mitattiin klo 11.25, ja sen arvo tuolloin oli -859,0 mV. Samalla havaittiin kennojännitteen laskeneen normaalille tasollensa (3,41 V) ja lämpötilojen nousseen odotusten mukaisiksi (61/55 °C).

Tässä kokeessa erilaista muihin kokeisiin verrattuna on, että katodipotentiaali mitattiin levyn taustapuolelta, kun aina aiemmin on mitattu syötön puolelta. Tämä johtui siitä, että kalomelielektrodi eli mahtunut katoditilaan syötön puolelle. Periaatteessa

tällä ei pitäisi olla merkitystä, sillä syötettävä liuoshan teoriassa kiertää/sekoittuu koko pussiin.

Tähän kokeeseen valittiin emälevy nro 1.

Ti 24.1.

Aamulla (klo 8.20) lisättiin jälleen vettä hauteeseen ja otettiin ylös mittaustuloksia. Kennojännite, 3,21 V, oli laskenut hieman edellisestä päivästä, vielä lähemmäs normaalitasoaan. Lämpötilat olivat hieman nousseet, 66/58 °C, ollen kuitenkin aivan oikeilla lukualueilla. Klo 9.07 alettiin prosessiin syöttää uutta katolyyttiä, jonka selenilisäys oli 1,5 mg/l. Katolyytti valmistettiin sekoittamalla 20 mg natriumlauryylisulfaattia ja 6 ml seleniittiliuosta, jonka  $\text{Se}^{4+}$  -pitoisuus oli 1g/l ja laimentamalla tämä 4 litraksi  $\text{NiSO}_4$ :lla.

Uuden katolyytin syötön alkamishetkellä, kennojännitteessä ja lämpötiloissa ei juuri ollut tapahtunut muutoksia aiempiin mittaustuloksiin. Tässä vaiheessa selvitettiin myös katodipotentiaalın arvo, joka oli -781,4 mV.