

Mari Vastamäki

PINNOITETTUJEN TITAANIVERKKOANODIEN TESTAUS  
NIKKELIELEKTROLYYSISSÄ

Kemiantekniikan koulutusohjelma  
2015

# PINNOITETTUJEN TITAANIVERKKOANODIEN TESTAUS NIKKELIELEKTROLYYSISSÄ

Vastamäki, Mari  
Satakunnan ammattikorkeakoulu  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Toukokuu 2015  
Valvoja: Hannelius Timo; Lehtori, SAMK  
Ohjaaja: Karjala Kalle, Tutkimusinsinööri, DI, NNH  
Sivumäärä: 51  
Liitteitä: 13

Asiasanat: Elektrolyysi, anodi, virtahyötysuhde, jännite

---

## TIIVISTELMÄ

Työn tarkoituksena oli testata titaaniverkkoanodeita nikkeli-elektrolyysissä Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n jalostamossa. Työssä tehtiin koeajoja ja selvitettiin, miten titaaniverkkoanodit käyttäytyivät tuotantomittakaavassa. Jokainen koeajo suunniteltiin etukäteen ja päätettiin, millaisilla ajoparametreilla koeajoja ajettiin.

Koeajot toteutettiin Harjavallan tehtaalla elektrolyysissä, jossa otettiin yksi koeallaspari koeajojen ajaksi. Toiseen altaaseen laitettiin tavalliset lyijyanodit ja toiseen titaaniverkkoanodit. Molempia altaista ajettiin samoilla parametreilla, jotta anodien toimintaa pystyttiin vertailemaan toisiinsa. Työn keskeisenä tavoitteena oli selvittää titaaniverkkoanodien toiminta, että voitaisiinko lyijyanodit tulevaisuudessa korvata titaaniverkkoanodeilla.

Koeajojen aikana kerättiin paljon prosessidataa. Molemmista altaista mitattiin elektrodikohtaisia virtoja, määritettiin suhteelliset sähkönkulutukset, virtahyötysuhteet, kontaktijännitteet, altaiden jännitteet, delta-nikkeli sekä katolyytin ja anolyytin koostumukset. Lisäksi seurattiin katodien ja anodien kuntoa. Katodeista tehtiin visuaalista analysointia nostokohtaisesti.

Opinnäytetyön tulosten perusteella titaaniverkkoanodit eivät olleet taloudellisesti kannattavia. Anodit olivat ratkaisevasti kalliimpia kuin lyijyanodit eikä titaaniverkkoanodeilla saavutettu niin merkittäviä hyötyjä, että niiden käyttö olisi ollut kannattavaa. Titaaniverkkoanodit toimivat hyvin epästabiliilisti ja oikosulkujen määrä nostosykleissä oli merkittävä. Lisäksi titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit kärsivät ajoittain kuparikontaminaatiosta. Lyijyanodialtaassa tuotetuissa katodeissa ei tällaista ongelmaa ole ilmennyt.

# TESTING OF COATED MESH ANODES IN NICKEL ELECTROWINNING ELECTROLYSIS

Vastamäki, Mari

Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

May 2015

Supervisor: Hannelius, Timo; Lecturer, SAMK

Supervisor: Karjala, Kalle; Research Engineer, M. Sc. (Tech.), NNH

Number of pages: 51

Appendices: 13

Keywords: Electrolysis, anode, current efficiency, voltage

---

## ABSTRACT

The idea behind the thesis was to test titanium mesh anodes in the nickel electrowinning process in Norilsk Nickel Harjavalta Oy's refinery. The work was done by carrying out trials which revealed how the titanium mesh anodes behaved in actual production. Every trial was planned in advance and the experimental run parameters were chosen beforehand as well.

The tests were carried out in a cell pair with two identical cells were used during the trials. The normal lead anodes were put into one of the cells and the titanium mesh anodes into the other one. Both of the cells were operated with the same parameters, so that the behaviour of the anodes could be compared to each other. The goal was to find out how the titanium mesh anodes react, and if they could replace the lead anodes in the future.

A lot of data was collected during the experimental runs. Electrochemical currents were measured from both of the cells, the relative electricity consumptions were determined, current efficiency, contact voltages, cell voltages, delta-nickel and the compositions of anolyte and catholyte were measured as well. In addition, the condition of the cathodes and anodes were researched. When harvested, the surface quality of the cathodes was analyzed visually.

According to the experimental results the titanium mesh anodes would not be financially profitable. The anodes are far more expensive than the lead anodes. The benefits achieved with the anodes stayed almost negligible, and thus, replacing of the lead anodes with them would not be reasonable. The titanium mesh anodes were unstable and lots of short circuits were formed in the cell with those anodes. Furthermore, the produced cathodes in the cell with titanium mesh anodes suffered occasionally from copper contamination. Such problems have not been observed with lead anodes.

# SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	NORILSK NICKEL HARJAVALTA OY.....	7
2.1	Perustiedot.....	7
2.2	Valmistusprosessi.....	7
3	NIKKELIELEKTROLYYSI.....	10
3.1	Elektrolyysin periaate.....	10
3.1.1	Faradayn laki.....	11
3.1.2	Electrowinning- menetelmä.....	12
3.1.3	Elektrolyysiprosessi NNH:lla.....	14
3.1.4	Katolyytti.....	15
3.1.5	Anolyytti.....	15
3.2	Anodit.....	16
3.2.1	Lyijyanodi.....	16
3.2.2	DSA-anodit.....	17
3.2.3	MSA-anodit.....	18
4	NIKKELIELEKTROLYYSIN TUNNUSSUUREET.....	19
4.1	Virtahyötysuhde.....	19
4.2	Delta-nikkeli.....	20
4.3	Jännitehäviö.....	21
4.4	Virrantiheys.....	21
4.5	Energiankulutus.....	23
4.6	Pussikulutus.....	23
4.7	Spacing.....	23
5	KOKEELLINEN OSA.....	24
5.1	Titaaniverkkoanodit.....	24
5.2	Koeajojen aloittaminen.....	25
6	KOESUUNNITELMA.....	27
6.1	Yleistä.....	27
6.2	Koesuunnitelma.....	28
7	TULOKSET.....	28
7.1	Virtahyötysuhde-ero.....	31
7.2	Jännitehäviön ja vastuksen muutos.....	32
7.3	Suhteellinen sähkönkulutus.....	33
7.4	Kontaktijännitteet.....	33

7.5	Katodien visuaalinen laatu .....	34
7.6	Elektrodikohtaiset virrat.....	37
7.7	Emissiomittaukset .....	39
7.8	Katodien kemiallinen analyysi.....	41
7.9	Katodien fysikaalinen analyysi .....	41
7.10	Pussikulutus (kpl/ton <sub>Ni</sub> ).....	42
7.11	Delta-Ni.....	43
7.12	Oikosulut.....	44
7.13	Muut huomiot.....	45
8	JOHTOPÄÄTELMÄT .....	49
	LÄHTEET .....	50
	LIITTEET	
	LIITE 1 Katodien pinnanlaadun visuaalinen analysointi 1.nostosyklissä	
	LIITE 2 Katodien pinnanlaadun visuaalinen analysointi 2.nostosyklissä	
	LIITE 3 Katodien pinnanlaadun visuaalinen analysointi 3.nostosyklissä	
	LIITE 4 Katodien pinnanlaadun visuaalinen analysointi 4.nostosyklissä	
	LIITE 5 Katodien pinnanlaadun visuaalinen analysointi 5. ja 6.nostosyklissä	
	LIITE 6 Katodien pinnanlaadun visuaalinen analysointi 7.nostosyklissä	
	LIITE 7 Elektrodikohtaiset virrat 1.nostosyklissä	
	LIITE 8 Elektrodikohtaiset virrat 2.nostosyklissä	
	LIITE 9 Elektrodikohtaiset virrat 3.nostosyklissä	
	LIITE 10 Elektrodikohtaiset virrat 4.nostosyklissä	
	LIITE 11 Elektrodikohtaiset virrat 5.nostosyklissä	
	LIITE 12 Elektrodikohtaiset virrat 6.nostosyklissä	
	LIITE 13 Elektrodikohtaiset virrat 7.nostosyklissä	

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tarkoituksena oli testata pinnoitettuja titaaniverkkoanodeja tuotantomittakaavassa Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n nikkelijalostamolla. Työntavoitteena oli tehdä kokonaisvaltainen selvitys titaaniverkkoanodien toiminnasta nikkelielektrolyysiprosessissa.

Aikaisemmin MSA-anodeiksi kutsuttujen titaaniverkkoanodien on kerrottu olevan aikansa ensimmäiset kustannustehokkaat happea kehittävät pinnoitetut titaanianodit. Toimittajan mukaan titaaniverkkoanodeilla olisi mahdollista tuottaa nikkeliä pienemmillä tuotantokustannuksilla kuin tavallisilla lyijyanodeilla, koska titaaniverkkoanodeilla olisi mahdollista saavuttaa 30 % pienempi kennojännite lyijyanodeihin verrattuna. Toimittajan mukaan titaaniverkkoanodit olisivat myös ympäristöystävällisempiä kuin lyijyanodit, koska titaaniverkkoanodit tuottavat vähemmän happosumua, jolloin emissio on pienempi. Lisäksi haitallista lyijyä ei päätyisi prosessiin titaaniverkkoanodeista.

Norilsk Nickel Harjavalta Oy testasi titaaniverkkoanodeita laboratorioskaalassa vuonna 2014. Tulokset olivat lupaavia. Laboratoriossa tehtyjen onnistuneiden kokeiden perusteella, päätettiin kokeilla titaaniverkkoanodeita tuotantomittakaavassa. Niiden osoittautuessa taloudellisesti kannattaviksi ja ympäristöystävällisiksi, voisi lyijyanodien korvaamista titaaniverkkoanodeilla harkita tulevaisuudessa.

## 2 NORILSK NICKEL HARJAVALTA OY

### 2.1 Perustiedot

Norilsk Nickel Harjavalta Oy, lyhennettynä NNH, on osa venäläistä OJSC MMC - Norilsk Nickel –konsernia, joka on maailman johtava nikkelin tuottaja yli 20 % osuudella koko maailman nikkelin tuotannosta. Nikkelin lisäksi yritys tuottaa noin puolet maailman palladiumista. MMC Norilsk Nickel on myös yksi maailman johtavista kuparin ja platinan tuottajista. Yhtiö tuottaa sivutuotteina lisäksi kobolttia, rhodiumia, hopeaa, kultaa, iridiumia, ruteniumia, seleeniä, telluuria ja rikkiä. MMC Norilsk Nickelin kansainvälistyminen alkoi, kun yritys osti Harjavallan tehtaan vuonna 2007 OMG:ltä. Toimipisteitä on nykyään ympäri maailmaa. Pääkonttori sijaitsee Moskovassa. Vuonna 2011 emoyhtiön kokonaisliikevaihto oli yli 14 miljardia Yhdysvaltain dollaria.

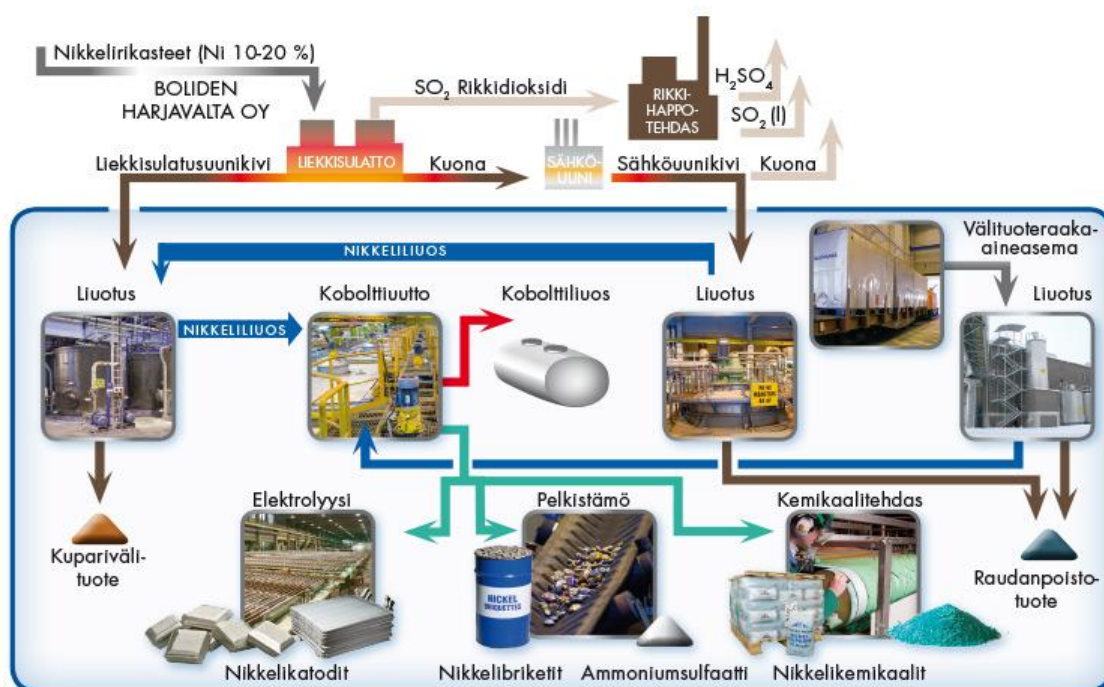
Harjavallan suurteollisuuspuistoalueella työskentelee yhteensä noin 1000 henkilöä, joista 270 NNH:lla. Nikkeliä tuotetaan n. 50 000 tonnia vuodessa./1,2,3/

### 2.2 Valmistusprosessi

NNH on nykyään seitsemänneksi suurin yksittäinen nikkelijalostamo maailmassa ja lisäksi se on maailman ykkönen kemikaalituotannossa. Harjavallan tehtaan tuotanto jaetaan neljään eri osastoon, jotka ovat liuottamo, pelkistämö, elektrolyysi ja kemikaalitehdas. Kuvassa 1 on Harjavallan tehtaan prosessikaavio. Tehdas käyttää pääraaka-aineina nikkelikiviä ja nikkeliirikasteita. Nikkeliirikasteita toimitetaan ympäri maailmaa. Vuoden 2013 tilaston mukaan raaka-aineista 30% tuli Etelä-Afrikasta, 29% Brasiliasta, 29% Suomesta, 10% Australiasta ja viimeiset 2% muista lähteistä. /1,2/

NNH valmistaa korkean teknologian nikkelin tuotteita, joista päätuotteita ovat nikkelikemikaalit, nikkelibriketit ja –katodit sekä kobolttisulfaatti. Nikkeli kemikaaleihin kuuluu nikkeli hydroksidi, nikkeli hydroksidikarbonaatti ja nikkeli sulfaatti. Ammoniumsulfaattia syntyy brikettituotannon sivutuotteena. Harjavallan tuotannosta valtaosa on metallista nikkeliä ja noin 10 %

nikkelikemikaaleja. Valmistetusta nikkelistä suurin osa menee haponkestävän ja ruostumattoman teräksen valmistukseen./1,2/



Kuva 1 Prosessikaavio /4/

Kuvasta 1 nähdään, että liuotus on ensimmäinen vaihe, johon raaka-aine johdetaan. Erityyppisille raaka-aineille on omat liuotuslinjat. Aluksi nikkelikivi jauhetaan sopivan hienoksi, minkä jälkeen ne liuotetaan hapella ja rikkihapolla useampivaiheisessa prosessissa. Tuotteeksi saadaan nikkelisulfaattiliuosta. Suurin osa epäpuhtauksista päätyy liuotusjäännökseksi jäävään kupari- tai rautasakkaan. Kuparisakka on väliuote, joka myydään ja rautasakka läjitetään. /4,12/

Uutossa puhdistetaan liuottamolta tuleva nikkeli- ja koboltti-raakaliuos ja yleensä epäpuhtautena oleva koboltti. Liuos pestään ja jäähdytetään kerosiinilla. Tämä ehkäisee orgaanisten aineiden pääsyn uuttoprosessiin. Koboltti, kupari, lyijy, sinkki ja rauta siirtyvät orgaaniseen liuokseen nikkeli- ja koboltti-raakaliuoksesta uuton aikana. Puhdistettu nikkeli- ja koboltti-liuos johdetaan pelkistämölle, kemikaalitehtaalle ja elektrolyysiin lopputuotteiden valmistusta varten. /4/



Pelkistämöllä valmistetaan nikkelibrikitit pelkistämällä nikkeli metalliseksi vedyn avulla. Tämä tapahtuu autoklaaveissa panoksittain. Nikkelipulveria syntyy autoklaaveissa ja se erotetaan liuoksesta laskeuttamalla ja suodattamalla, jonka jälkeen se kuivataan ja viedään siiloon. Brikitit valmistetaan puristamalla koneellisesti pulverista. Valmiit brikitit sintrataan typpiatmosfäärissä lopullisen lujuuden saavuttamiseksi, minkä jälkeen ne pakataan asiakkaan haluamaan pakkauskokoon. Ammoniumsulfaattia syntyy nikkeli-pelkistyksen aikana, joka on niin sanotusti sivutuote. Liuos puhdistetaan, kiteytetään ja kuivataan, jonka jälkeen se on valmis myyntituote. /4/

Elektrolyysissä valmistetaan katodinikkeliä elektrolyyttisesti pelkistäen. Katodinikkelin valmistus tehdään electrowinning–menetelmää käyttäen. Elektrolyysialtasiin syötetään tasavirtaa. Anodit ovat lyijyanodeita ja katodeina käytetään nikkeliemälevyjä. Katodit ovat diafragma-pussien sisällä, jonne syötetään katolyyttiliuosta. Diafragma-pussien tarkoituksena on estää katolyytin ja anolyytin sekoittuminen. Prosessin aikana nikkeli-ionit pelkistyvät sähkövirran avulla katodin pinnalle. Katodien kasvuaika on noin 7 vuorokautta ja se riippuu käytettävän sähkövirran suuruudesta. Virtahyötysuhde ja virta vaikuttavat yhden altaan nikkelin pelkistymiseen. Lopuksi katodinikkelin leikkaamisesta, lastaamisesta ja pakkaamisesta huolehtii leikkaamo. /4/

Kemikaalitehdas valmistaa epäorgaanisia suoloja uutosta tulevasta nikkelisulfaattiliuoksesta. Tuotteita ovat nikkeli-hydroksidi, nikkelisulfaatti, nikkeli-hydroksidikarbonaatti sekä kobolttisulfaattikiteet. Näistä jokaisella on omat tuotantolinjat, joissa ne valmistetaan. Hydroksidilinjalta valmistuu korkean tiheyden omaavaa (HD) ja standardilaatuista (STD) tuotetta. Linjalla käytetään lipeää hydroksidin saostamiseen. Saadaan tuotteeksi sakkaa, joka pestään, kuivataan, pakataan ja säilötään. Nikkelisulfaattilinjoilla valmistuu STD (standardi) ja EN (Electroless Nickel) –laatuisia kiteitä. Kobolttisulfaattituotetta on yhtä laatua. Sulfaattilinjoilla kiteytetään liuosta jatkuvatoimisesti. Hydroksidikarbonaattilinjoilta tulee niin sanotusti pasta-, kuiva- ja granulituotteita. Soodaa käyttämällä nikkeli saostetaan liuoksesta. Tuotteena saatu sakka käsitellään samalla tavalla kuin hydroksidilinjalla saatu sakka. /4/

### 3 NIKKELIELEKTROLYYSI

#### 3.1 Elektrolyysin periaate

Elektrolyysiprosessissa sähkövirtaa apuna käyttäen saadaan aikaiseksi halutut hapetus-pelkistysreaktiot elektrolyyttiliuoksessa. Liuokset, jotka sisältävät varautuneita ioneja, kuten happo- ja suolaliuokset, kutsutaan elektrolyyttiliuokseksi. Jotta ionit saadaan kuljettamaan sähköä vesiliuoksissa, täytyy niihin kohdistaa sähkökenttä. Tämä muodostuu positiivisesta ja negatiivisesta elektrodista. Sähkökenttä toimii niin sanotusti ajavana voimana. Sähkökentän voimaviivat kulkevat plus-navasta miinus-napaan ja elektronit siirtyvät anodilta sähköjohdinta pitkin katodille. Kulkusuunta on sähkövirran vastakkainen suunta. /7,8/

Jokaisella metallilla on sille ominainen taipumus hapettua. Metallit hapettuvat sitä huonommin, mitä jalompi se on, mutta silloin ne ovat helpompi pelkistää. Pelkistymistäipumusta eli pelkistymispotentiaalia kutsutaan standardipotentiaaliksi. Metallit ovat sitä jalompi, mitä positiivisempi sen standardipotentiaali on. Tällöin sillä on suurempi metallin pelkistymistäipumus, jolla tarkoitetaan reaktion spontaanisuutta. Spontaanissa reaktiossa jalomman metallin kationi saostuu alkuainemuotoon, kun taas epäjalompi liukenee liuokseen ioneina. Tarkastellaan esimerkiksi kuparin ja sinkin standardipotentiaaliarvoja, jotka näkyvät taulukossa (1). Kuparilla on positiivisempi standardipotentiaali kuin sinkillä. Systeemissä, jossa kiinteä kuparielektrodi on kupari-ioneja sisältävässä liuoksessa, ja kiinteä sinkkielektrodi sinkki-ioneja sisältävässä liuoksessa, ja nämä ovat yhdistetty toisiinsa esimerkiksi suolasillalla, tapahtuu kupari-ionien pelkistyminen, koska kupari on sinkkiä jalompi. Samalla sinkkimetalli hapettuu sinkki-ioneiksi. Kuparia saadaan siis tuotettua spontaanisti ilman sähköä. Tällöin puhutaan galvaanisesta kennosta, koska elektrodireaktiot luovuttavat sähköistä energiaa eikä haluttua reaktiota tarvitse pakottaa sähkön avulla, koska se tapahtuu itsekseen. Vastakkaisena, elektrolyysissä kuvaavana esimerkkinä voidaan mainita tavallinen electrowinning-menetelmän reaktio, nikkeli ja vesi. Tällöin anodit ovat liukenemattomia, joten anodireaktiossa vesi hapettuu, jolloin muodostuu happikaasuja ja vetyioneja. Nikkelin pelkistymisen ja veden hapettumisen summareaktion potentiaali on negatiivinen eli kyseessä ei ole

spontaaninen reaktio. Nikkeliä tuotettaessa, reaktio täytyy pakottaa tapahtumaan sähkövirran avulla, jolloin puhutaan elektrolyysikennosta. Reaktio kuluttaa virtaa eli se toimii päinvastoin kuin galvaaninen kenno. /14/

Taulukko 1. Eräiden metallien standardipolkistyspotentiaaleja 25°C lämpötilassa /8/

	$E^\theta / V$
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1,68
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	1,20
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	0,85
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,80
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	0,77
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,34
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,13
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,25
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,44
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0,74
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,66
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,36

Hapettavaa elektroodia kutsutaan anodiksi ja pelkistyvää katodiksi. Anodit ovat inerttejä materiaaleja electrowinning-menetelmässä toisin kuin electrorefining-menetelmässä. Kun elektrolyysikennoon kohdistetaan sähkövirtaa, positiivisesti varatut ionit eli kationit, kulkeutuvat katodille saaden siellä elektroneja, jonka seurauksena ne pelkistyvät. Samalla tavalla negatiivisesti varatut ionit eli anionit, kulkeutuvat anodille ja luovuttavat siellä elektroninsa ja hapettuvat. /8,13/

### 3.1.1 Faradayn laki

Michael Faraday keksi Faradayn elektrolyysilain 1834, jolloin hän osoitti, että elektrolyysissä käytetyn elektrodireaktioissa reagoineiden ainemäärien ja käytetyn sähkömäärän välillä vallitsee kvantitatiivinen riippuvuussuhde. Hänen johtopäätöksensä tunnetaan kahtena Faradayn lakina. /8/

Faradayn I laki: Anodi- ja katodireaktioissa kennon läpi kulkenut sähkömäärä on suoraan verrannollinen muodostuneen aineen määrään. Voidaan laskea sähkömäärä [Q] kaavalla 1. Kaavalla 2 voidaan laskea Faradayn laista sievennetty massa. /9/

$$Q = It = znF \quad (1)$$

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

jossa I= virta [A]  
 t= aika [s]  
 z= reaktiossa siirtyvien elektronien määrä  
 n= reagoivan aineen ainemäärä [mol]  
 F= Faradayn vakio (96 500 As/mol)  
 m= pelkistetyn nikkelin massa  
 M = nikkelin moolimassa (58,7 g/mol)

Kaavassa 2 oleva z on yhtä kuin valenssi.

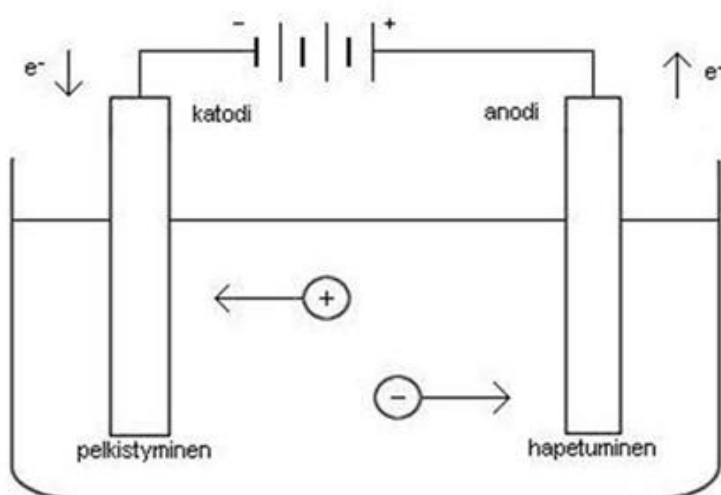
Faradayn II laki: Kun saman sähkömäärän avulla eri aineita saostuu tai vapautuu elektrodilla, saostuneiden tai vapautuneiden aineiden määrät ovat suoraan verrannollisia niiden ekvivalenttipainoon. /8/

### 3.1.2 Electrowinning- menetelmä

Norilsk Nickel Harjavalta Oy:ssä tuotetaan nikkeliä elektrolyytisesti käyttämällä electrowinning-menetelmää. Nikkelin valmistus tapahtuu siten, että nikkeli pelkistetään nikkelisulfaattiliuoksesta puhtaaksi metalliseksi nikkeliä sähkövirran avulla /6/. Electrowinning-menetelmästä käytetään myös nimitystä talteenottoelektrolyysi. /11/

Prosessissa on kaksi elektrodia, katodi ja anodi, jotka upotetaan elektrolyyttiin ja ne yhdistetään tasavirtaan (Kuva 2). Altaassa katodit ovat katolyytissä, jolla tarkoitetaan katoditilan elektrolyyttiä. Katolyytti on nikkelikasta nikkelisulfaattia. Anodit ovat puolestaan anolyytissä, jolla tarkoitetaan anoditilan elektrolyyttiä. Anolyytti on nikkelin suhteen köyhempää hapanta liuosta. Katodi- ja anoditilan ei haluta

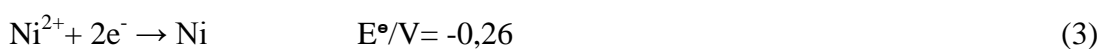
sekoittuvan keskenään ja siksi ne on erotettu toisistaan diafragma pussilla, joka on puoliläpäisevä kalvo. Diafragma pussin sisällä oleva katolyytin pinta on sen verran korkeammalla kuin anolyytin pinta, että korkeuseron luoma hydrostaattinen paine pakottaa katolyyttiliuosta pussin läpi. Pusseihin ohjattavan jatkuvan katolyytin syötön ja pussien läpäisevyyden avulla voidaan määrätä, että virtaus on aina katolyyttitilasta anolyyttitilaan. Sähkövirta kulkee elektrolyyttiin liukenemattoman lyijyanodin kautta ja siitä seuraavaksi nikkelikatodille. Tämä aiheuttaa, että anodi varautuu positiivisesti ja se vetää puoleensa negatiivisia ioneja, joita kutsutaan anioneiksi. Katodi varautuu puolestaan negatiivisesti ja vetää positiivisia ioneja puoleensa. Positiivisia ioneja kutsutaan kationeiksi. /5,6,9/



Kuva 2 Elektrolyysikenno /10/

Ionit, jotka kulkeutuvat anodille luovuttavat elektroneja ja katodille kulkeutuvat vastaanottavat saman määrän elektroneja, mitä niitä on luovutettu. Tämän jälkeen tapahtuu hapetus-pelkistysreaktiot. Nikkeli-ionit pelkistyvät metalliseksi nikkeliksi katodin pinnalle ja anodilla vapautuu happea. Tapahtuvat hapetus-pelkistysreaktiot esitetään seuraavasti. /6,7/

Katodi:



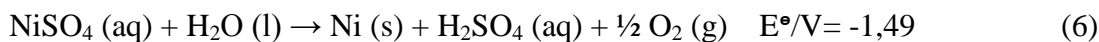
Katodilla voi myös pelkistyä vetyä:



Anodi:



Koko nikkeli-elektrolyysireaktio voidaan esittää seuraavasti:



Teoriassa katodille pitäisi muodostua vain vetyä, koska sähkökemiallisesta jännitesarjasta nähdään, että nikkeli on vetyä epäjalompi. Tässä tapauksessa vedyn muodostuminen ei ole haluttua, joten reaktion olosuhteita voidaan muuttaa siten, että saadaan nikkeli pelkistymään vedyn sijasta. Nikkelin pelkistyminen onnistuu tarpeeksi hyvällä virtaahyötysuhteella, jos katolyytin pH muutetaan reaktiolle sopivaksi eli lievästi happamaksi. /5,9/

Katolyyttiin lisätään natriumlauryylisulfaattiliuosta, joka muodostaa altaille vaahtokerroksen. Saippuan tarkoituksena on estää nikkelin pääseminen halli-ilmaan kaasukuplien mukana sekä parantaa katodin pinnanlaatua. /5/

### 3.1.3 Elektrolyysiprosessi NNH:lla

Emälevyaltaisissa kasvatetaan nikkeli-siemenlevyt, joiden kasvu-aika on kaksi vuorokautta. Siemenlevyt valmistetaan siten, että titaaniemälevyistä valmistettujen emälevyjen pintaan pelkistetään nikkeliä. Emälevyaltaisissa on 52 titaaniemälevyä ja 53 lyijyanodia. Siemenlevyt nostetaan altaasta, jonka jälkeen ne pestään ja strippataan. Strippaus tarkoittaa, että siemenlevyt irrotetaan emälevyistä. Siemenlevykoneelle päätyvät hyväkuntoiset siemenlevyt, jossa ne leikataan halutun kokoisiksi, jonka jälkeen ne tarvittaessa oikaistaan. Levyihin hitsataan korvat kiinni ja korvien lävitse asennetaan kuparinen tanko. /5,6,9/

Nikkelisiemenlevyt viedään tuotantoaltaisiin. Altaissa on 49 lyijyanodia ja 48 siemenlevyä katodina. Siemenlevyt asetetaan diafragma-pussien sisään. Tämän jälkeen jokaiseen pussiin syötetään katolyyttiliuosta. Katodien kasvaminen kestää seitsemän vuorokautta, jota kutsutaan sen kasvuajaksi. Katodit pyritään kasvattamaan tietyn paksuisiksi, koska niiden leikkaus vaatii katodeilta tietyn

paksuuden, jotta niiden leikkaaminen onnistuu. Kun katodit ovat kasvaneet, suoritetaan niiden nosto altaista. Katodit siirretään nostamisen jälkeen pesuysikköön ja sieltä ne jatkavat matkaansa niputukseen. Mahdolliset rikkoutuneet diafragma pussit vaihdetaan uusiin noston yhteydessä. /5,6,9/

### 3.1.4 Katolyytti

Katolyytti on syöttöliuos, jota käytetään elektrolyysiprosessissa. Katolyyttiliuos on valmistettu ja puhdistettu liuottamalla ja kobolttin uutossa. Liuoksessa nikkeli on liuenneena sulfaattimuodossa ja liuoksen Ni-pitoisuus on välillä 100–130 g/l. Katolyytin syötön määrä riippuu delta-Ni-tavoitteesta. Katolyytin syöttö vaikuttaa prosessin toimintaan sekä sen taloudellisiin kustannuksiin. Esimerkiksi pussien palamista voidaan ennaltaehkäistä katolyytin oikealla syötöllä. Riittävä katolyytin syöttö pitää pussin pinnan irti siemenlevystä paremmin. Katolyytin tyypillinen kemiallinen analyysi on esitetty alapuolella olevassa taulukossa (2). /5,6/

Taulukko 2. Katolyytin tyypillinen koostumus.

Ni		120 g/l
Co	<	70 mg/l
Cu	<	1 mg/l
Fe	<	0,5 mg/l
Pb	<	0,1 mg/l
Zn	<	0,5 mg/l

### 3.1.5 Anolyytti

Anolyytti on elektrolyysiprosessista poistuva liuos, joka sisältää rikkihappoa. Nikkeli on pelkistynyt liuksesta pois ja korvautunut rikkihapolla. Rikkihappoa syntyy anodireaktion seurauksena. Kaavan 5 reaktioyhtälön mukaan rikkihappoa muodostuu ekvimolaarinen määrä suhteessa pelkistettyyn nikkelimassaan. /5/

Anolyytti poistuu altaasta ylivuotona ja se käytetään liuotusprosessissa korvaamaan rikkihappoa. /5,6/

## 3.2 Anodit

Elektrolyysiprosessissa anodi on positiivinen elektrodi ja anodilla tapahtuu hapettumisreaktio. Reaktio riippuu käytetyn elektrodin laadusta. Jos elektrodi ei osallistu reaktioon, jolloin se on esimerkiksi jalometalli, vapautuu anodilla liuoksessa olevien anionien hapettumisreaktiossa syntyneitä tuotteita. Anodilla hapettumisjärjestys riippuu normaalipotentiaaleista. Esimerkiksi elektrodimateriaali hapettuu ensin ja metalli-ionit liukenevat elektrolyyttiin, jos anodiksi on valittu epäjalo metalli. /8/

Anodien laadulla on suuri merkitys prosessiin. Jos anodit ovat fysikaalisesti huonolaatuisia, aiheuttavat ne epätasaisen virranjakauman. Tämä voi aiheuttaa, että katodilla muodostuu kasvannaista ja mahdollisesti oikosulkuja. Näiden seurauksena elektrolyysin virtahyötysuhde huononee. Lisäksi anodien kemiallisella laadulla on merkitys. Suurin osa electrowinning -menetelmässä elektrolyytin epäpuhtaudet ovat kotoisin edeltävistä prosessivaiheista. Mitä enemmän epäpuhtauksia anodi sisältää, sitä helpommin ne passivoituvat ja lisäävät elektrolyytin epäpuhtaustasoa. /11,15/

Anodilla pitää olla hyvä korroosionkestävyys sekä sen täytyy kestää kulumista ja korkeita virrantiheyksiä. Anodin tulee olla myös kemiallisesti kestävä, koska se joutuu olemaan vaikeissa olosuhteissa. Jos halutaan prosessin energiahyötysuhteen olevan mahdollisimman suuri, on sähkönjohtavuudella suuri merkitys. /15/

### 3.2.1 Lyijyanodi

Lyijy (Pb) kuuluu jaksollisen järjestelmän 4. ryhmään eli hiilir ryhmään. Lyijy on pehmeä ja painava metalli. Pehmeytensä takia se on helposti muovailtavissa. Lyijyn sulamispiste on matala ja se omaa huonon lämmön- ja sähkönjohtavuuden. Lisäksi se luokitellaan raskasmetalliksi ja on myrkyllinen alkuaine. Myrkyllisyyden lisäksi lyijyn haittapuolena on se, että se ei hajoa luonnossa. Lyijyä käytetään paljon teollisuudessa, koska sen hapenkestävyys on hyvä eli se ei liukene happoihin, koska sen pinnalle muodostuu suojaava kerros, esimerkiksi lyijyoksidikerros, joka estää reaktion. /8,14/



Lyijyanodit voidaan valmistaa pelkästään lyijystä, jolloin puhutaan seostamattomasta lyijystä. Anodit voidaan seostaa toisella alkuaineella, esimerkiksi hopealla tai tinalla. Seostettuja lyijyanodeita ovat esimerkiksi lyijy-hopea-anodi, lyijy-kalsium-tina-anodi ja lyijy-antimonianodit. /15,24/

Lyijyelektrodin pintaan muodostuu reaktiotuotekerros lyijyelektrodin polarisoitumisen seurauksena. Reaktiotuotekerroksen pinnan potentiaalisuus vaikuttaa syntyvän kerroksen koostumukseen. Lyijyn muodostama oksidikerros on sähköjohtavaa ja sitä voidaan käyttää elektrolyysissä hyödyksi, koska se on liukenematon liuoksiin, joita elektrolyysissä käytetään. Elektrolyysin anodilla tapahtuvat reaktiot tapahtuvat muodostuneen oksidikerroksen pinnalla. /24/

Lyijyanodien käytön haittapuolena on, että ne kuluttavat paljon energiaa. Suuri energiankulutus johtuu siitä, että anodin pinnalle muodostuneella oksidikerroksella on hapen kehitykselle korkea ylienergia. Lyijyanodiin voidaan seostaa esimerkiksi hopeaa ja anodia voidaan mekaanisesti muokata, jolloin pystytään alentamaan sen potentiaalia. Suuren energiankulutuksen lisäksi lyijyanodeissa ongelmana on korrosio. Korrosio aiheuttaa katodeille epäpuhtauksia ja anodeille toiminnan laadun heikkenemistä. Anodi voi esimerkiksi kiertyä tai taipua. Näiden lisäksi korrosio aiheuttaa anodeille sen, että virta jakautuu epätasaisesti /15/. Korrosionkestävyyttä voidaan parantaa siten, että lyijyyn seostetaan jalompia aineita, esimerkiksi platinaa. /16/

### 3.2.2 DSA-anodit

DSA anodin lyhenne tulee sanoista Dimensionally Stable Anode, joka tarkoittaa ulottuvuuksiltaan vakaata anodia. Sitä kutsutaan myös liukenemattomaksi anodiksi. Käsite tulee siitä, että anodi on liukenematon kloorin ja hapen kehittymiselle teollisuuden elektrolyysissä. Titaanielektrodi on päällystetty ruteenioksidiin tai iridiumoksidiin perustuvalla katalyyttisellä kerroksella. Tämä sovellus suojaa kloori-alkali elektrolyysiä, sähkögalvanointia ja teräksen sähkötinnausta. Ohuen kalvon valmistaminen tapahtuu sähkösaostamalla. /17, 21/

Anodit kehitettiin 1950-luvun lopulla /18/. Ne tuotetaan käyttämällä hyväksi esiasteisen liuoksen maalatun titaanikasvualustan termistä hajoamista. Hajoaminen tapahtuu yleensä 450 asteen lämpötilassa, mutta se voi tapahtua myös korkeammassa lämpötilassa. Prosessi toistetaan, kunnes saadaan halutun paksuinen katalyyttinen oksidipeite. Tämä katalyyttinen päällyste sisältää kiteistä oksidia, joka toimii aktiivisena komponenttina kloorin ja hapen kehittymiselle. /17, 21/

DSA anodeita käytetään kloridipohjaisissa elektrolyytisissä prosesseissa ja yleensä metallien talteenottamisessa laimeista liuoksista. Titaanipäällystettyjä anodeja on käytössä muun muassa kuparielektrolyseissä. Sinkkielektrolyysissä DSA anodien käytöstä on ollut paljon etuja, joita ovat esimerkiksi niiden toimiminen suuremmissa virrantiheyksissä ja alennetussa kennojännitteessä. DSA anodeita on yritetty monesti kehittää viimeisten kolmen vuosikymmenen aikana sulfaattipohjaiseen elektrolyysiprosessiin./19/

Anodeita tutkittiin 1970-luvulla, koska ne sisälsivät monia ongelmia. Ne olivat herkkiä oikosulkujen aiheuttamille vahingoille, titaanirakennelman alkuperäinen hinta oli korkea sekä anodien elinikä oli suhteellisen lyhyt, koska ne kestivät vain noin vuoden verran. Näiden ongelmien takia lyijy-seosten korvaaminen näillä anodeilla olisi ollut epätaloudellista. /19/

### 3.2.3 MSA-anodit

MSA anodin lyhenne tulee sanoista Morimitsu Smart Anodes ja suomeksi niitä kutsutaan älykkäiksi anodeiksi. ”Smart Anode” termi tulee siitä, että pääreaktiossa sillä on alhainen polarisaatio ja sivureaktioissa korkea polarisaatio. Pääreaktio on kloorin tai hapen muodostuminen. /20/

Anodit koostuvat liukenemattomasta metallialustasta, joka on päällystetty amorfisella tai vähemmän kiteisellä katalyyttisellä oksidikerroksella. Metallialusta on yleensä titaanilaatta tai -verkko. Oksideista tyypillisimmät esimerkit ovat  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ja  $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ . Amorfisuuden ansiosta pääreaktiolle suotuista aktiivinen pintakerros

on suurempi kuin kiteisten pinnoitteiden vastaava pintakerros. Täten pääreaktion polarisaatio laskee. /20/

MSA teknologia on tehokas elektrolyytisessä talteenottoprosesseissa ja on osoitettu, että smart-anodien käytöllä kennojännite voi vähentyä jopa 30 % lyijyanodeihin verrattuna. Lisäksi ne tuottavat vähemmän tai eivät ollenkaan anodisia saostumia. Nämä ovat todettu kuparin, sinkin, nikkelin ja koboltin elektrolyytisissä talteenottoprosesseissa. Anodeilla on ollut pitkä elinikä ja kustannustehokkuus sekä niillä ei ole ollut anodisia sivutuotesaostumia. /20/

## 4 NIKKELIELEKTROLYYSIN TUNNUSSUUREET

### 4.1 Virtahyötysuhde

Virtahyötysuhteen avulla saadaan seurattua prosessin tehokkuutta ja siksi se onkin tärkeä suure elektrolyysissä /22/. Virtahyötysuhteen tulisi olla mahdollisimman korkea, koska mitä korkeampi virtahyötysuhde on, sitä pienemmät tuotantokustannukset ja sähkönkulutukset ovat /9/.

Monet tekijät voivat vaikuttaa virtahyötysuhteeseen. Näitä ovat virtakiskojen puhtaus, rikkinäiset pussit, anodien, katodien ja altaan kunto, vuotovirrat sekä katolyytin pH /5/. Suurin merkitys virtahyötysuhteeseen on katolyytin pH:lla. Jos pH on alhainen, tällöin liuoksessa on vapaana vetyä eli protoneita. Tästä aiheutuu, että nikkelin sijasta pelkistyy vetyä. Vedyn pelkistyminen ei ole haluttu reaktio. Vedyn pelkistyminen estetään erottamalla anolyytti- ja katolyyttitila toisistaan. Kuparitangon ja virtakiskon välisessä kontaktissa ei yleensä ole ongelmaa, koska katodit nostetaan tasaisin väliajoin ja noston yhteydessä pinnat pestään. Altaiden huollon aikana puhdistetaan anodin kosketuspinta kiskoihin. /22/

Virtahyötysuhde lasketaan altaiden noston jälkeen. Se lasketaan jakamalla todellinen pelkistynyt nikkelin määrä teoreettisella arvolla. Virtahyötysuhde lasketaan kaavasta (7), jossa on hyödynnetty aiemmin esitettyä Faradayn I lakia. /5/

$$\eta = \frac{m_k - m_s}{Q * 1,095} * 100\% \quad (7)$$

jossa  $\eta$  = altaan virtahyötysuhde  
 $m_k$  = altaan katodien paino [kg]  
 $m_s$  = altaassa olleiden siemenlevyjen paino [kg]  
 $Q$  = kasvujakson aikana altaaseen syötetty virta [kAh]

Elektrolyyseissä virtahyötysuhde vaihtelee yleensä 90–97 % välillä. /11/

#### 4.2 Delta-nikkeli

Delta-nikkeliksi kutsutaan anolyytin ja katolyytin välisen nikkeli- ja kadmiumpitoisuuden eroa. Taloudellisuuden kannalta on kannattavampaa ajaa tuotantoa korkealla deltalla ja alhaisilla liuoskierroilla kuin alhaisella deltalla ja suurilla liuoskierroilla. Tyypillisenä delta-arvona käytetään yleensä 25–35 g/l /5/. Liuoksien pumppauskustannukset ovat sitä pienemmät, mitä suurempi delta-nikkeli on. Liuoksen virtauksella on rajansa, sillä jos syöttö on liian pieni, allaslämpötila nousee liian korkeaksi ja allasvuoraus ei kestä altaan lämpötilaa. /6/

Delta-nikkeli voidaan laskea kaavasta (8).

$$\Delta Ni = \frac{\text{pelkistetty nikkeli (g)}}{\text{syötetty katolyyttimäärä (l)}} \quad (8)$$

Delta-nikkeli voidaan laskea myös anolyytin rikkihappopitoisuudesta. Rikkihapon ainemäärä saadaan laskettua reaktioyhtälöstä (kaava 5) reaktiokertoimien suhteesta. Tämän jälkeen nikkelin ja rikkihapon moolimassojen suhde kerrotaan nikkelin määrällä. Lisäksi delta-nikkeli voidaan laskea anolyytin ja katolyytin välillä olevasta nikkeli- ja kadmiumpitoisuuserosta.

### 4.3 Jännitehäviö

Jännitehäviö muodostuu monesta eri tekijästä elektrolyysialtaassa, joita ovat esimerkiksi kontaktihäviöt, elektrolyytin luoma jännitehäviö sekä katodinen ja anodinen polarisaatio. Näistä häviöistä suurin on jännitehäviö elektrolyytissä. Häviön suuruuteen vaikuttaa elektrodikohtainen etäisyys. Jännitehäviö on sitä pienempi, mitä pienempi etäisyys elektrodeilla on. Lisäksi jännitehäviöön vaikuttaa hyvin paljon elektrolyytin johtokyky. Elektrolyysiprosessin kokonaisjännitehäviö saadaan laskettua kennojännitteen ja teoreettisen reaktiojännitteen erotuksella. /11/

Niin kuin edellä mainitussa kappaleessa kävi ilmi, kontaktijännite on yksi vaikuttava tekijä jännitehäviön muodostumiseen. Kontaktijännite mitataan elektrodien kontaktikohtien ympäriltä. Mittauksen avulla voidaan seurata anodien kuntoa tuotannon aikana. Jännitettä verrataan saman altaan muihin saatuihin jännitteisiin. Anodi vaihdetaan uuteen, jos sen jännite on huomattavasti suurempi kuin muilla anodeilla. /5/ Kontaktipintojen kunto vaikuttaa kontaktihäviön suuruuteen. Elektrodikontaktien kunto vaikuttaa siten, miten virta jakautuu elektrolyysialtaassa. Jotta kontaktikohdissa jännitehäviö olisi tasainen sekä mahdollisimman pieni, on erityisen tärkeää pitää virtakiskojen ja elektrodien kosketuspinnat puhtaina. /11/ Kontaktijännitettä kuvataan yksiköllä  $\Omega\text{m}^2$ , mikä saadaan kaavasta 9 ja 10:

$$R = \frac{V}{A} \quad (9)$$

$$\text{Suhteellinen kontaktijännite: } \frac{\text{Kontaktijännite [V]}}{\text{Virrantiheys [A/m}^2\text{]}} = \Omega\text{m}^2 \quad (10)$$

### 4.4 Virrantiheys

Virrantiheys määritellään yleensä katodisena virrantiheytenä. Tämä lasketaan katodien yhteenlasketun pinta-alan ja altaaseen syötetyn virran suhteesta. Elektrodikohtainen virrantiheys vaihtelee prosessissa, koska elektrodit ovat rinnankytkettyjä ja sähkövirta kulkee sieltä, missä vastus on alhaisin. Virrantiheyden

vaihtelu voi johtua esimerkiksi kontaktien likaisuudesta ja niiden kunnosta, anodien huonolaatuisuudesta tai passivoitumisesta sekä elektrodien etäisyyksistä. /11/

On siis mahdollista, että virta jakaantuu anodien kesken epätasaisesti. Vähemmän virtaa saavat anodit aiheuttavat sen, että niiden välissä oleville katodeille pelkistyy nikkeliä vähemmän, jolloin katodilevyt ovat kevyempiä. Jos virrantiheys on anodeille liian korkea, aiheuttaa tämä niiden välissä olevien katodien lämpötilan nousun. Myös anodit ja elektrolyytti lämpenevät. Liian suuri virrantiheys aiheuttaa oikosulun, joka voidaan huomata esimerkiksi katodilevyjen kuparitangoissa kiinni olevien siemenlevyjen korvista, jotka saattavat mustua. Lisäksi voidaan havaita korvan päällä pieniä kipinöitä. Näiden katodien kuparitangot ovat myös huomattavasti kuumempia. Tällöin tehoa menetetään lämmöksi. Kuumentuneet katodit pyritään eristämään virtapiiristä, joka tapahtuu niiden irrottamisella virtapiiristä. Tämä toiminto on tärkeä tuotantokustannuksien säästämiseksi, koska diafragmapussien muovikehikot sulavat, jos korvien ja tankojen lämpötilat ovat liian korkeita. Jos yksi katodi on jouduttu irrottamaan virtapiiristä, vaikuttaa tämä prosessiin siten, että muiden katodien virrantiheys kasvaa. /22/

Virrantiheyden yksikkö on  $A/m^2$  ja se voidaan laskea kaavalla (11).

$$J = \frac{I}{X*Y*2} \quad (11)$$

jossa         $J$  = virrantiheys [ $A/m^2$ ]  
                $I$  = virta [A]  
                $X$  = katodien/anodien lukumäärä altaassa  
                $Y$  = katodin/anodin pinta-ala [ $m^2$ ]  
               2 = huomioitava molemmat puolet

Nikkeli saostuu katodille sitä nopeammin, mitä korkeampi virrantiheys on. Kuitenkaan virrantiheys ei saa olla liian korkea, koska muuten se heikentää katodien laatua. Liian korkea virrantiheys aiheuttaa esimerkiksi sen, että katodille muodostuu kasvannaista. Lisäksi korkea virrantiheys johtaa korkeampaan energiankulutukseen. Virrantiheyttä säädellään pääasiassa muuttamalla virran määrää prosessissa.

#### 4.5 Energiankulutus

Elektrolyysi on prosessi, joka kuluttaa huomattavasti sähköenergiaa ja siksi energiankulutus ( $S_E$ ) on tärkeä tunnusluonne elektrolyysissä. Energiankulutuksen yksikkönä käytetään kWh/kg tuotetta ja se voidaan laskea kaavasta (12). /23/

$$S_E = U * \frac{Q}{w} \quad (12)$$

jossa  $U$  = jännite [V]  
 $Q$  = sähkömäärä [kAh]  
 $w$  = tuotteen massa [kg]

Energiankulutus riippuu kennojännitteestä, virtahyötysuhteesta ja virrantiheydestä. Jos energiankulutusta halutaan pienentää, on olennaista, että kennojännite on mahdollisimman pieni ja sähkövirtaa käytetään vain nikkelin muodostamiseen. /22/

#### 4.6 Pussikulutus

Pussikulutus kertoo altaan kunnosta. Jos pusseja palaa normaalia enemmän ja useammin, kertoo se, että allas on huonossa kunnossa. Huonokuntoisessa altaassa pussikulutus on suuri ja hyväkuntoisessa altaassa pieni. Rikkoutuneet pussit vaihdetaan aina uusiin. Diafragma-pussit ovat arvokkaita ja niiden kuluminen lisäävät tuotantokustannuksia. /5/

#### 4.7 Spacing

Spacingilla tarkoitetaan elektrodien välistä etäisyyttä toisiinsa /9/. Tällä etäisyydellä on vaikutusta altaan kennojännitteeseen. Suuremmalla spacingilla altaan jännitehäviöt kasvavat – ja päinvastoin. /12/

Spacing pyritään pitämään tasaisena. Mikäli elektrodien väliset etäisyydet altaassa vaihtelevat, vaihtelee myös elektrodikohtainen virrantiheys. Epätasainen

virranjakauma altaassa johtaa dendriittisten kasvannaisten muodostumiseen ja oikosulkuihin. /12/

## 5 KOKEELLINEN OSA

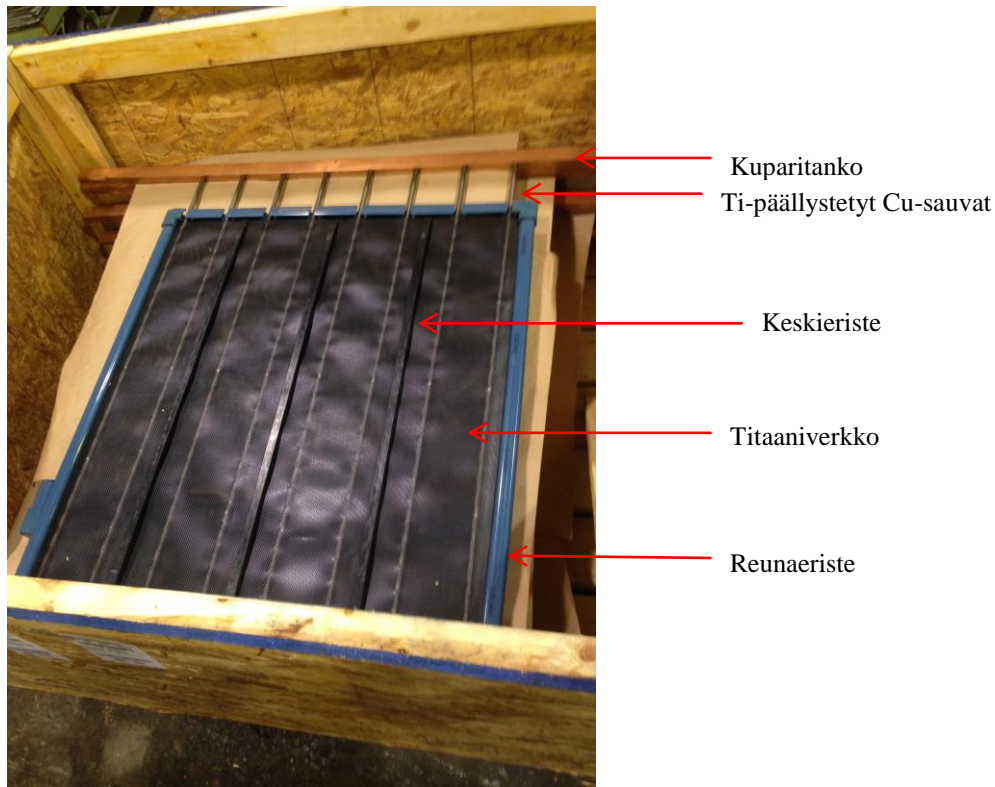
### 5.1 Titaaniverkkoanodit

Projektissa testattavia titaaniverkkoanodeja kutsuttiin ennen Morimitsu Smart Anodeiksi eli MSA-anodeiksi. Anodien pääkomponenttina toimii titaaniverkko, jonka päällä on suojaava amorfinen iridiumoksidi-tantaalioksidipinnoite. Tämä amorfinen pinnoite ylläpitää anodien toimintaa paremmin kuin kiteinen pinnoite. /12/

Titaaniverkkoanodien on kerrottu olevan aikansa ensimmäiset kustannustehokkaat happea kehittävät pinnoitetut titaanianodit. Anodien toimittajan arvion mukaan anodien käytöllä olisi mahdollista saavuttaa 30 % pienempi kennojännite tavallisiin lyijyanodeihin verrattuna. Tästä seuraisi huomattava sähkön säästäminen. Anodien hyviä puolia on sanottu olevan myös sen pitkä käyttöikäisyys ja, että ne vähentäisivät happosumun määrää, joka vähentäisi emissiota. Lisäksi myrkyllistä lyijyä ei päätyisi prosessiin eikä muodostuisi anodiliejuja, jolloin altaiden huolto olisi nopeampaa ja helpompaa, eivätkä diafragma pussit kuormittuisi. /12/

Testattavat anodit ovat kevyitä ja painavat vain 18kg. Niissä on modifioidut pyöristetyt kuparitangot, joiden tarkoituksena on parantaa kontaktia. Kuvassa 3 on esitetty titaaniverkkoanodi. /12/





**Kuva 3. Titaaniverkkoanodi**

## 5.2 Koeajojen aloittaminen

Titaaniverkkoanodeita testattiin laboratorioskaalassa vuonna 2014. Tulokset osoittivat, että ne voisivat parantaa elektrolyysin energiatehokkuutta. Lisäksi anodit eliminoivat prosessiin kulkeutuvaa lyijyä. Laboratoriossa saatujen lupaavien tuloksien vuoksi tarkoituksena oli teettää tuotantomittakaavassa titaaniverkkoanodeilla pilotkoeajoja. /12/

Elektrolyysihallista otettiin käyttöön yksi allaspari pilotkoeajojen ajaksi (allaspari 39–40). Tuotantoaltaaseen numero 40 asetettiin kyseiset titaaniverkkoanodit ja tavalliset lyijyanodit asetettiin altaaseen 39. Lyijyanodiallasta käytettiin verrokkina titaaniverkkoanodien käyttäytymisen arvioimisessa. Molemmat altaat vuorattiin ennen koeajojen aloitusta. Lyijyanodialtaaseen asetettiin uudet lyijyanodit. Molempiin altaisiin laitettiin 49 anodia ja 48 katodia. Altaan 40 (Ti) täyttäminen anodeilla esitetään kuvassa 4. Katodit asetettiin kuvassa 4 näkyvän diafragma pussin sisälle.



**Kuva 4. Altaan 40 täyttäminen**

Diafragmapusseihin syötettiin katolyyttiä letkujen avulla. Kuvassa 5 on esitetty katolyytin syöttö diafragmapusseihin. Kuvassa 6 molemmat altaat on täytetty ja valmiita pilotkoeajojen aloittamiseksi.



**Kuva 5. Katolyytin syöttö diafragmapusseihin**



Kuva 6. Tuotantoaltaat 39 ja 40

## 6 KOESUUNNITELMA

### 6.1 Yleistä

Koeajojen aikana tutkittiin titaaniverkkoanodien käyttäytymistä. Yksi nostosykli kesti noin 6-11 vuorokautta sähkövirrasta riippuen. Anolyttinäyte otettiin joka päivä molemmista altaista nostosyklin aikana ja siitä määritettiin päivittäin happopitoisuus sekä kerran viikossa pH ja nikkelpitoisuus. Katolyttinäyte otettiin myös joka päivä ja siitä mitattiin pH, epäpuhtauspitoisuudet ja nikkelpitoisuus. Kerran nostosyklin aikana otettiin pussikatolyttinäyte molemmista altaista. Yhteen-näytepurkkiin kerättiin 100ml näytettä kahdesta eri pussista. Yhteensä yhdestä altaasta otettiin kaksi näytettä neljästä eri diafragma pussista. Pussikatolyttinäytteistä määritettiin samat asiat, kuin anolyttinäytteistä.

Katodien kasvuajan aikana mitattiin kummastakin koealtaasta kaksi kertaa anodien läpi menevät virrat ja kerran katodien läpi tulevat virrat. Anodit olivat rinnankytkettyjä ja teorian mukaan virran pitäisi jakautua anodien kesken tasaisesti.

Mittauksilla tutkittiin, miten virta jakautui käytännössä. Kummastakin altaista mitattiin myös nostosyklin aikana kaksi kertaa anodien kontaktijännitteet. Kontaktijännitteet mitattiin molemmista altaista 11 anodista. Mittaukset tehtiin aina samoista anodeista, jotta tulokset olivat vertailukelpoisia.

Noston aikana muodostuneet oikosulkujen sijainnit määritettiin. Lisäksi tutkittiin, miten anodit käyttäytyivät katodien noston aikana. Altaiden katodeista tehtiin visuaalista analyysiä asteikolla hyvä, ok ja romu. Visuaaliseen analyysiin kuului myös katodien pinnanlaadun valokuvaaminen.

Titaaniverkkoanodialtaan katodien tutkimista jatkettiin leikkaamalla. Tutkittiin, miten katodit käyttäytyivät leikattaessa ja erosiko titaaniverkkoanodialtaassa tuotettujen katodien leikkaaminen lyijyanodialtaassa tuotettujen katodien leikkaamisesta.

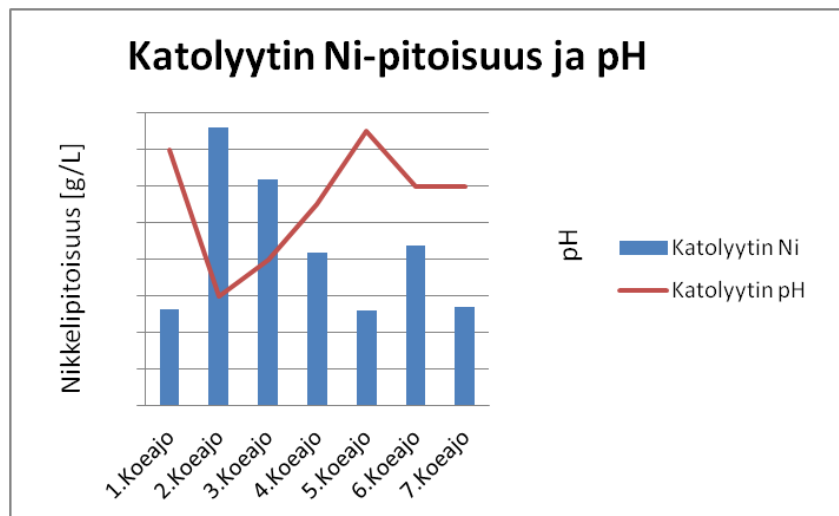
## 6.2 Koesuunnitelma

Ennen koeajojen aloittamista, laadittiin koesuunnitelma. Siitä kävi ilmi, millä parametreilla mitäkin koeajoa päätettiin ajaa. Delta-nikkelin tavoitearvo, natriumlauryylisulfaatin annostelu, katodimäärä ja elektrodien etäisyys toisistaan, päätettiin pitää jokaisessa koeajossa vakiona. Virrantiheys ja ajoaika olivat muuttuvat parametrit koeajoissa. Kaksi viimeistä koeajoa päätettiin ajaa korkeammalla virrantiheydellä.

## 7 TULOKSET

Katolyytin koostumus oli sekä lyijyanodialtaassa ja titaaniverkkoanodialtaassa sama yhden koeajon aikana, koska molempiin altaisiin syötettiin samaa katolyyttiliuosta. Kuvassa 7 on esitetty jokaisen koeajon aikana määritetty katolyytin Ni-pitoisuus ja katolyytin pH. Kuvasta 7 nähdään, että katolyytin arvot vaihtelivat jonkin verran koeajojen aikana. Katolyytin Ni-pitoisuus tulisi olla välillä 100–130 g/l ja kuvaajasta

nähdään, että jokaisen koeajon nikkelpitoisuus pysyi asetetun arvon sisäpuolella. Katolyytin pH vaihteli hieman koeajojen aikana.

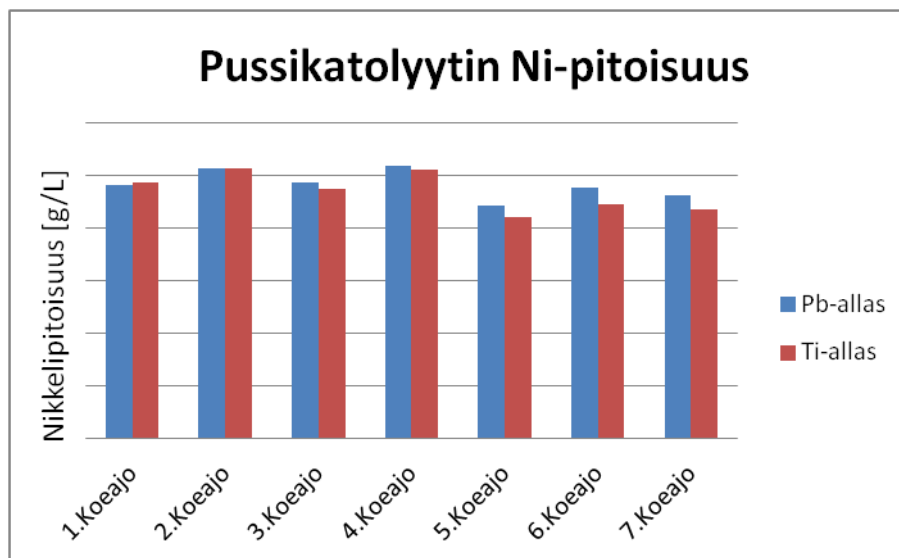


Kuva 7. Koeajojen katolyytin Ni-pitoisuus ja pH

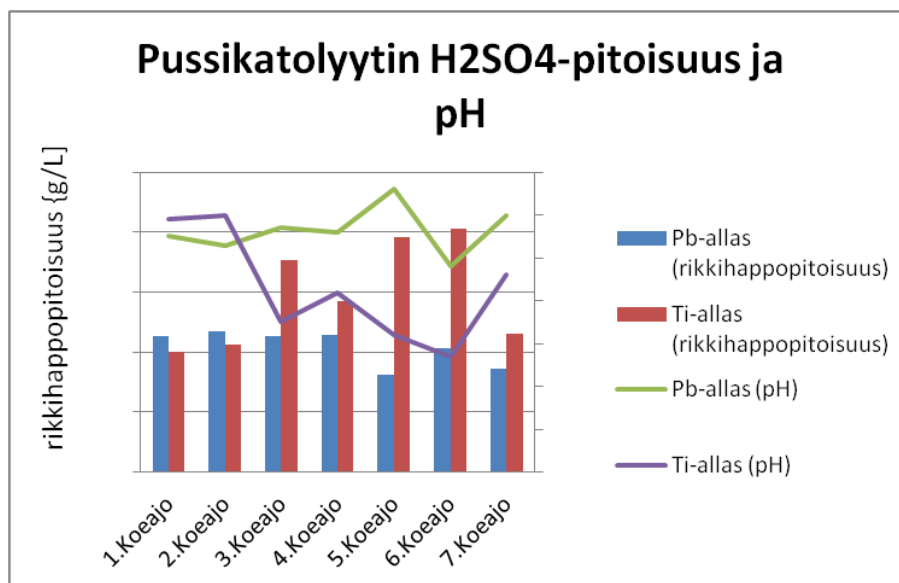
Pussikatolyytin Ni-pitoisuus koeajojen aikana on esitetty kuvassa 8 sekä  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -pitoisuus ja pH kuvassa 9. Kuvissa 8-9 on lyijyanodialtaan ja titaanianodialtaan tulokset samassa kuvassa. Kuvasta 8 nähdään, että koeajojen aikana pussikatolyytin Ni-pitoisuus ei vaihdellut merkittävästi. Lukuun ottamatta ensimmäistä koeajoa, lyijyanodialtaan pussikatolyytin nikkelpitoisuus oli koeajoissa suurempi kuin titaanianodialtaassa.

Kuvasta 9 nähdään, että pussikatolyytin rikkihappopitoisuus pysyi tasaisena kahden ensimmäisen koeajon aikana. Tämän jälkeen kyseinen pitoisuus vaihteli huomattavasti. Altaiden epätasaiset virtaukset ja virtahyötysuhde-erot vaikuttivat altaiden väliseen pussikatolyytin rikkihappopitoisuuden eroon. Molempien altaiden katolyyttilinjoiniin asennettiin rotametrit, jotta voitiin varmistaa katolyytin samansuuruinen syöttö molempiin altaisiin. Kahden ensimmäisen koeajon aikana rotametrejä ei ollut. Tuloksista nähdään, että ilman rotametrejä titaaniverkkoanodialtaassa oli pienempi rikkihappopitoisuus ja suurempi pH kuin lyijyanodialtaassa. Rotametrien asennuksen jälkeen titaaniverkkoanodialtaassa rikkihappopitoisuus oli suurempi. Kuvasta 8 nähdään, että kahden ensimmäisen koeajon jälkeen titaaniverkkoanodialtaassa pussikatolyytin Ni-pitoisuus oli pienempi kuin lyijyanodialtaassa.

Pussikatolyytti-näytteet otettiin harvoin ja vain osasta pusseista, mikä lisää tuloksien epävarmuutta. Lisäksi analyysit eivät käyttäytyneet loogisesti, koska jos altaaseen muodostui oikosulkuja, delta-Ni ja pH olivat alhaisempia ja rikkihappopitoisuus oli korkeampi. Delta-nikkeli on analysoitu myöhemmin.



Kuva 8. Koeajojen pussikatolyytin Ni-pitoisuus

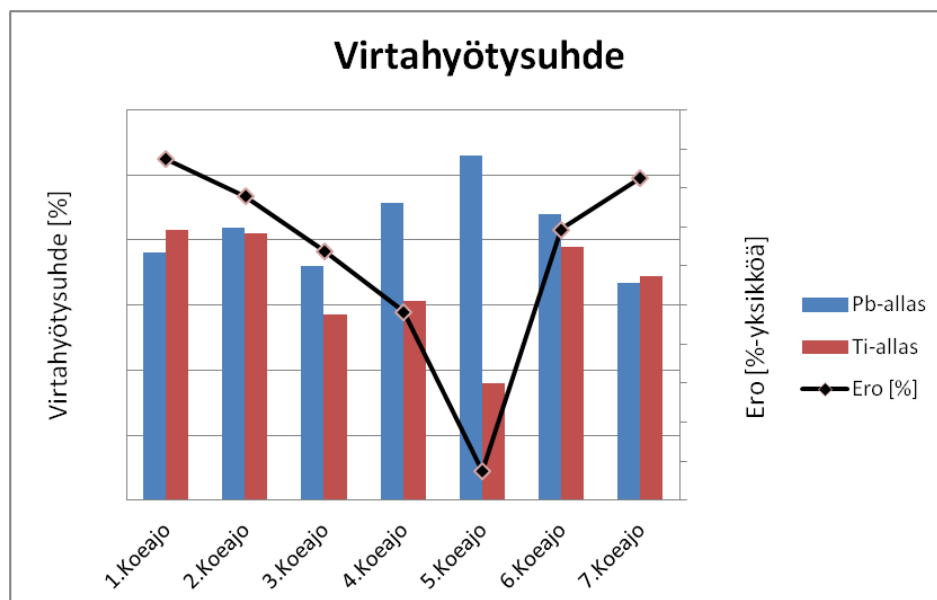


Kuva 9. Koeajojen pussikatolyytin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-pitoisuus ja pH

## 7.1 Virtahyötysuhde-ero

Kuvassa 10 on esitetty kaikkien nostosyklien virtahyötysuhteiden tulokset. Kuvaajasta käy myös ilmi lyijyanodialtaan ja titaaniverkkoanodialtaan virtahyötysuhde-erot prosentteina. Kuvasta nähdään, että ensimmäisen ja viimeisen koeajon aikana virtahyötysuhde oli hieman parempi titaaniverkkoanodialtaassa kuin lyijyanodialtaassa. Muutoin lyijyanodialtaan virtahyötysuhde oli korkeampi. Ensimmäisen koeajon tuloksia analysoitaessa täytyy kuitenkin huomioida, että ensimmäisinä ajopäivinä altaiden tilanne ei välttämättä ollut stabiili. Lisäksi ensimmäisessä koeajossa saatujen virtahyötysuhteiden tuloksissa oli jonkin verran virhettä, koska katodien punnitus oli puutteellinen.

Huomattavin virtahyötysuhde-ero oli 5.koeajossa. Myös kolmas koeajo oli heikko titaaniverkkoanodien osalta. Elektrolyysiprosessia jouduttiin ajamaan neljä tuntia suojavirralla prosessiongelmién vuoksi. Tällä asialla saattoi olla vaikutusta altaan heikkoon virtahyötysuhteeseen. Toisaalta, tilanne oli sama kummallakin koealtaalle. Kuvaajasta voidaan siis todeta, että lyijyanodeilla saavutettiin yleisesti ottaen parempi virtahyötysuhde kuin titaaniverkkoanodeilla.

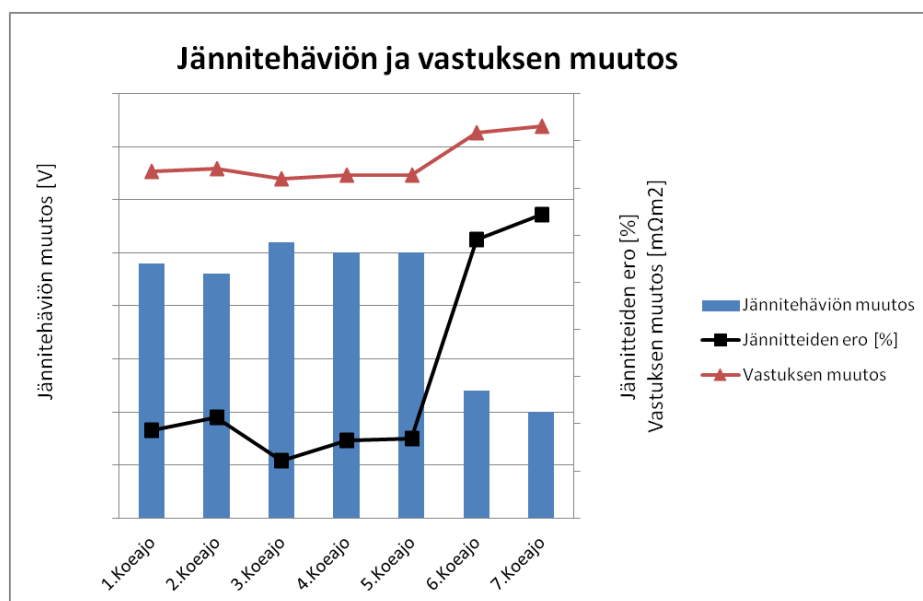


Kuva 10. Kaikkien nostosyklien virtahyötysuhteen tulokset

## 7.2 Jännitehäviön ja vastuksen muutos

Kuvassa 11 on esitetty koeajojen jännitehäviön muutos, jännitteiden ero prosentteina sekä vastuksen muutos. Jännitehäviön muutos laskettiin altaiden jännitteiden erotuksella. Lyijyanodialtaassa jännite oli jokaisessa koeajossa korkeampi kuin titaaniverkkoanodialtaassa. Kuvasta nähdään, että kahden viimeisen koeajon aikana altaiden jännite-ero oli pienin eli jännitteet olivat altaiden välillä lähempänä toisiaan. Kahdessa viimeisessä koeajossa elektrolyysiprosessin virrantiheys oli korkeampi kuin aikaisemmissa koeajoissa ja jännitteet olivat molemmissa altaissa korkeammat. Kolmen viimeisten koeajojen runsaat oikosulkujen määrät vaikuttivat kennojännitteeseen ja vastuksen muutokseen suuresti, ja siksi tulokset eivät kuvaa todellisuudetta hyvin. Kuvasta nähdään, että suurin jännite-ero oli 3.koejossa. Laskennallinen titaaniverkkoanodien luoma vastuksen muutos olisi ollut merkittävämpää aikaisempiin koeajoihin verrattuna. Tähän vaikutti mahdollisesti altaan kaksi oikosulkuun mennyttä elektrodiparia.

Vastuksen muutos laskettiin jakamalla jännite-ero virrantiheydellä. Vastuksen yksikkönä käytettiin  $\text{m}\Omega\text{m}^2$ . Kuvasta nähdään, että vastuksen muutos oli melko tasaista. Kahdessa viimeisessä koeajossa, jossa virrat olivat korkeammat, vastuksen muutos oli pienempi. Vastuksen muutos ei ollut riippuvainen virrantiheydestä. Titaaniverkkoanodialtaassa lukuisat oikosulut vaikuttivat tulokseen.

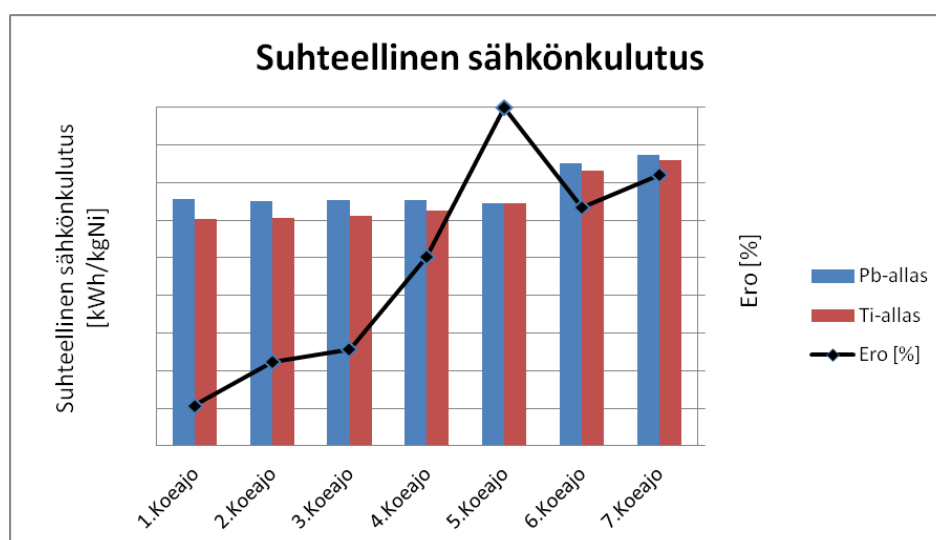


Kuva 11. Koeajojen jännitehäviön ja vastuksen muutos



### 7.3 Suhteellinen sähkönkulutus

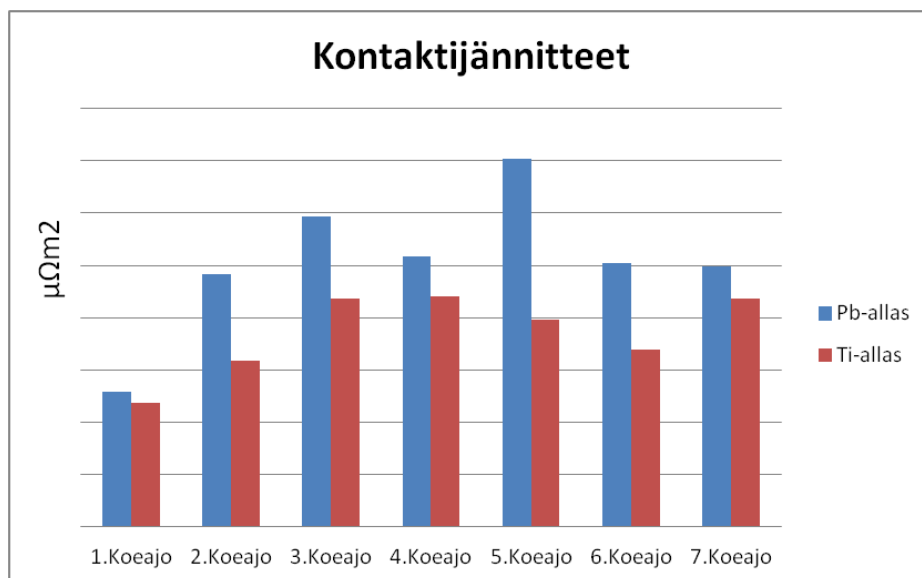
Kuvassa 12 on esitetty koeajojen suhteellinen sähkönkulutus sekä altaiden välisen suhteellinen sähkönkulutuksen ero prosentteina. Kuvasta voidaan nähdä, että suhteellinen sähkönkulutus oli suurimmaksi osaksi titaaniverkkoanodeilla pienempi kuin lyijyanodeilla, lukuun ottamatta 5.koeajoa, jolloin tilanne oli tasan. Neljän viimeisen koeajon antamien tuloksien arvot eivät olleet tarpeeksi riittäviä tekemään titaaniverkkoanodeista taloudellisesti kannattavia, johtuen niiden korkeasta hankintahinnasta.



Kuva 12. Koeajojen suhteellinen sähkönkulutus

### 7.4 Kontaktijännitteet

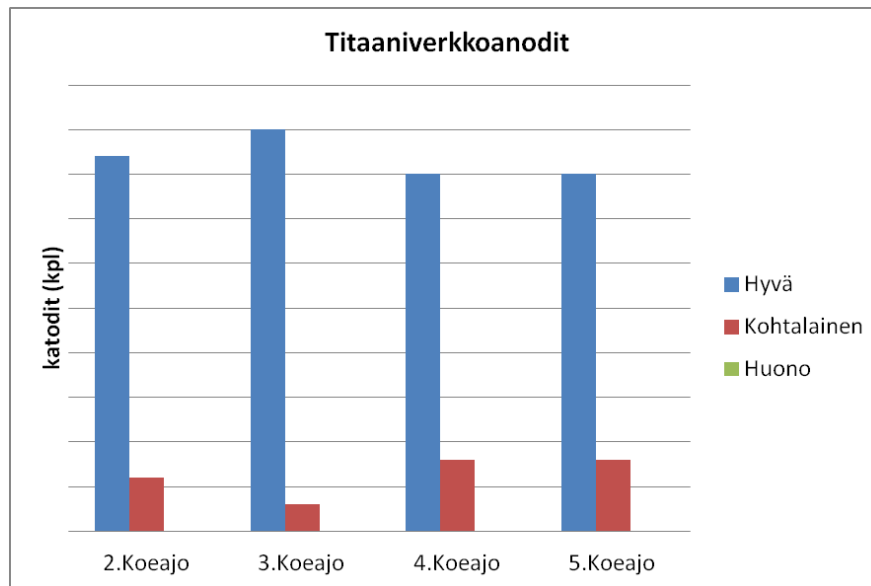
Kuvassa 13 on esitetty koeajojen kontaktijännitteet. Kuvasta nähdään, että titaaniverkkoanodeilla oli hieman pienemmät kontaktijännitteet kuin lyijyanodeilla. Ensimmäisen ajon kontaktijännitteet olivat hyvin pieniä muihin koeajojen saatuihin tuloksiin verrattuna. Kontaktijännitteet mitattiin samojen anodien ja virtakiskojen väliltä. Kontaktijännitteet mitattiin kahdesti kasvujakson aikana ja tuloksissa käytettiin mittausten keskiarvoja. Pyöristetyt kontaktijännitteet osoittautuivat toimiviksi.



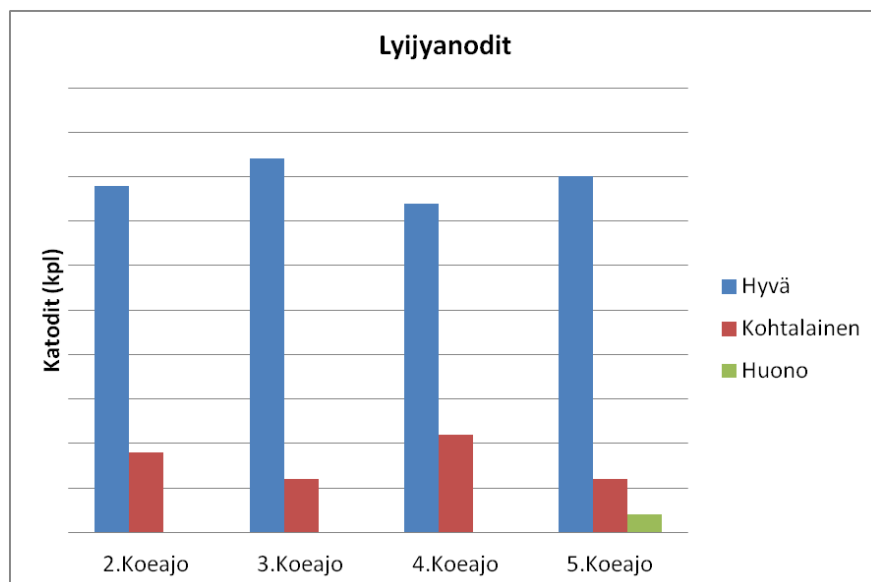
**Kuva 13. Koeajojen kontaktijännitteet**

### 7.5 Katodien visuaalinen laatu

Jokaisen katodin pinnanlaatu arvioitiin noston jälkeen asteikolla hyvä, ok ja romu. Katodien pinnanlaadun arvioinnin tulokset löytyvät taulukoista, jotka ovat nostokohtaisissa liitteissä 1-7. Jokaisesta nostosta otettiin myös katodien pinnanlaaduista valokuvia, jotka löytyvät myös nostokohtaisista liitteistä 1-7. Kuvassa 14 on esitetty koeajojen 2, 3, 4 ja 5 titaaniverkkoanodialtaassa tuotettujen katodien laadut ja kuvassa 15 vastaavasti lyijyanodialtaassa tuotettujen katodien laadut. Ensimmäisestä ja kuudennesta nostosta ei tehty visuaalista analysointia ja seitsemännen noston katodit titaaniverkkoanodialtaassa olivat niin huonokuntoisia ja kuparikontaminoituneita, että kaikki katodit luokiteltiin romuksi.



Kuva 14. Titaaniverkkoanodialtaassa tuotettujen katodien pinnanlaadut



Kuva 15. Lyijyanodialtaassa tuotettujen katodien pinnanlaadut

Ensimmäisen noston yhteydessä suoritettiin suppeampi katodien visuaalinen analysointi. Liitteessä 1 on esitetty ensimmäisen noston katodien pinnanlaatuja arviointi ja valokuvat katodien kunnosta. Kuvista 26–27 nähdään, että titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit olivat pinnanlaadultaan hieman heikompia kuin lyijyanodialtaassa tuotetut katodit. Jokainen katodin pinta voitiin kuitenkin katsoa olevan vähintäänkin tyydyttävällä tasolla.

Liitteessä 2 on esitetty 2.koeajon nostokohtaiset katodianalyysit ja valokuvat katodien pinnanlaaduista. Toisen koeajon aikana suoritettiin laajempi katodien visuaalinen analysointi. Toisen koeajon katodien pinnanlaadut ilmenevät kuvista 28–29, jotka ovat liitteessä 2. Kuvista nähdään, että altaiden katodien pinnanlaaduissa ei ollut merkittäviä eroja toisiinsa nähden. Yhtään merkittävän huonoa katodia ei löytynyt kummastakaan altaasta.

Liitteessä 3 on esitetty 3.koeajon nostokohtaiset katodianalyysien tulokset ja valokuvat. Kolmannen noston yhteydessä suoritettiin myös laajempi katodien visuaalinen analysointi, niin kuin toisessakin syklissä. Kuvat 30–31 osoittivat, ettei katodien pinnanlaaduissa ollut merkittäviä eroja. Yhtään merkittävän huonoa katodia ei myöskään löytynyt kummastakaan altaasta tässä nostossa. Toisen ja kolmannen tulosten mukaan titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit olivat hieman paremmat kuin lyijyanodialtaassa.

4. Koeajon katodien visuaalisten analyysien tulokset ja pinnanlaatuja kuvat 32–33 löytyvät liitteestä 4. Titaaniverkkoanodialtaassa tuotettujen katodien kuvasta 33 nähdään oikosulun sijainti yhdessä palaneessa diafragmaussissa. Koeajossa titaaniverkkoanodialtaassa oli palanut yhteensä kuusi diafragmaussia ja kaikki olivat palaneet samasta kohdasta. Koeajon heikosta tuloksesta huolimatta, kuvat osoittivat, että titaaniverkkoanodien tuottamat katodit eivät eronneet merkittävästi lyijyanodialtaan tuottamiin katodeihin verrattuna. Yhtään merkittävän huonoksi arvioitua katodia ei ollut tässä nostossa. Kahdessa aikaisemmassa nostossa titaaniverkkoanodien tuottamat katodit olivat niukasti parempia kuin lyijyanodialtaassa tuotetut katodit, mutta tässä koeajossa tilanne oli päinvastainen. Kuvasta 33 voitiin huomata, että katodissa oli hieman ruskeahkoa, kuparista indikoivaa värisävyä. Kaikki katodit, joissa tätä värisävyä esiintyi, olivat palaneita. Katodit, joissa oli ruskeahkoa väriä, tarkasteltiin niiden ympäröivien anodien kunto. Anodeista ei havaittu puhkeamia titaaniverkon ja kuparitangon yhdistävissä sauvoissa. Ruskeahkon värin syytä ei tarkalleen tiedetty, mutta oletettiin, että kupari oli peräisin elektrodien kuparitangoista. Anodien toimittajien mukaan titaaniverkko- ja lyijyanodeilla syntyvän haposumun muodostumiseen vaikuttavissa tekijöissä olisi ollut eroja. Oletettiin että näillä eroilla oli vaikutusta kuparitankoihin osuvan haposumun määrän kanssa oikosulkutilanteissa.

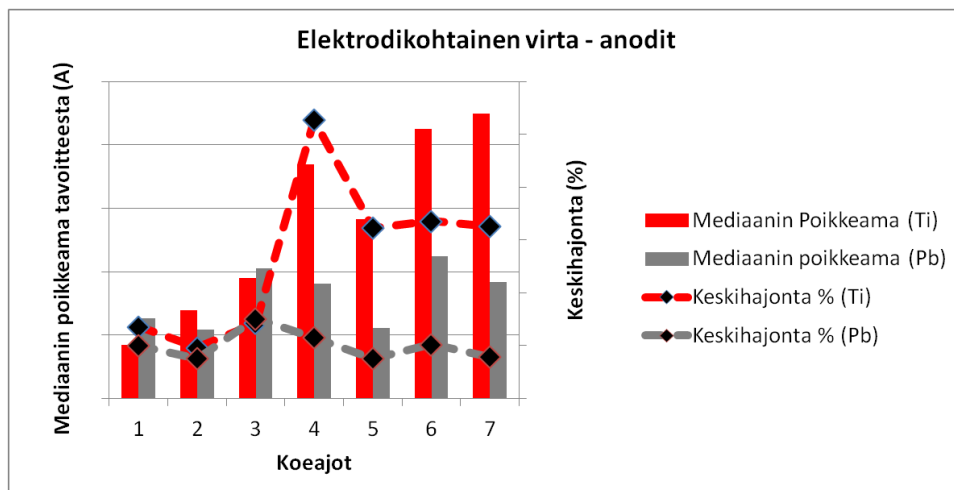
Liitteessä 5 on 5. ja 6.koeajojen katodien pinnanlaatuja analysoinnit ja kuvat 34–37 katodien pinnanlaadusta. 6.koeajosta tehtiin suppeampi katodien pinnanlaadun arviointi. Kuvasta 35 nähdään, että 5.nostosyklissä titaaniverkkoanodialtaissa tuotetuissa katodeissa oli kuparilla kontaminoituneita ja palaneita katodeita. Kuvasta ilmenee lisäksi oikosulun sijainti. Kuvasta 37 nähdään, että katodit olivat pinnanlaadultaan titaaniverkkoanodialtaassa heikotasoisia. Suurin osa katodeista oli vääntyneitä. Kuvassa 36 eli lyijyanodialtaassa tuotetut katodit olivat selvästi paremman laatuaisia. Kuudennessa koeajossa havaittiin myös kuparikontaminaatiota titaaniverkkoanodialtaassa tuotetuissa katodeissa.

Liitteessä 6 on esitetty 7.koeajon laajempi katodien visuaalinen analysointi ja katodien pinnanlaadut ovat kuvissa 38–39. Kuvasta 39 nähdään, että useammassa titaaniverkkoanodialtaassa tuotetuissa katodeissa esiintyi eritasoista kuparikontaminaatiota. Tästä johtuen titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit luokiteltiin lopuksi romuksi.

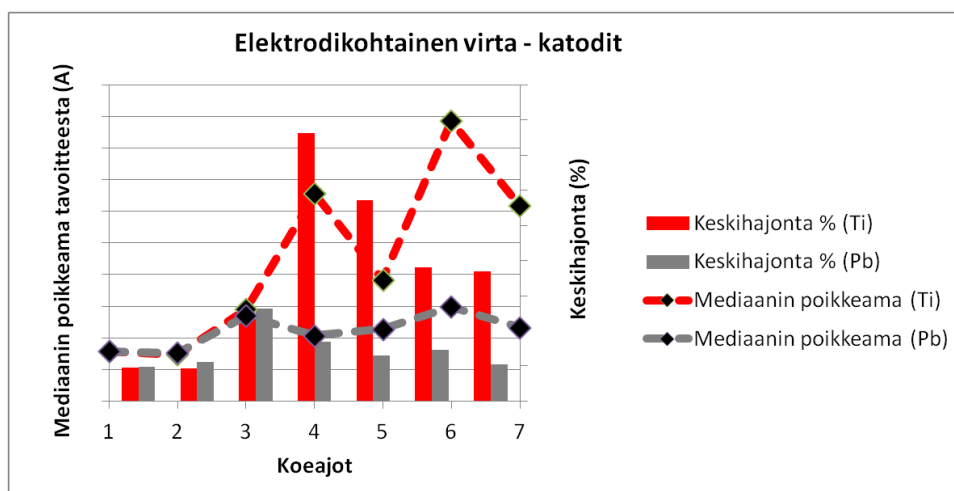
Tuloksista voidaan huomata, että saadut tulokset olivat aluksi hyviä, mutta koeajojen edetessä, tulokset menivät jatkuvasti huonompaan suuntaan.

## 7.6 Elektrodikohtaiset virrat

Anodien läpi menevät virrat määritettiin kaksi kertaa molemmista altaista nostosyklin aikana. Katodeille tuleva virta määritettiin kerran. Koealtaat koostuivat 49 anodista ja 48 katodista. Koeajot 1-5 ajettiin matalammalla virralla ja kaksi viimeistä koeajoa korkeammilla virroilla. Jokaisesta nostosta on esitetty kultakin mittauskerralta jokaisen elektrodin läpi kulkevan virran absoluuttinen poikkeaminen tavoitteesta. Elektrodit järjestettiin pienimmästä poikkeamasta suurimpaan. Tuloksista tehtiin yhteenvetokuvaajat, jotka on esitetty kuvissa 16 ja 17. Kuvissa tulokset on ilmoitettu absoluuttisina mediaanipoikkeamina eikä niitä skaalattu virrantiheyden kanssa. Nostokohtaiset tulokset löytyvät liitteistä 7-13.



Kuva 16. Yhteenveto koeajojen aikana anodien läpi menevistä virroista



Kuva 17. Yhteenveto koeajojen aikana katodien läpi tulevasta virroista

Kuvista 16–17 huomataan, että kolme ensimmäistä koeajoa olivat tasaisia, minkä jälkeen titaaniverkkoanodit alkoivat käyttäytyä hyvin epästabiilisti. Neljännessä koeajosta eteenpäin titaaniverkkoanodialtaassa elektrodikohtaiset virrat poikkesivat merkittävästi tavoitteesta. Neljän viimeisen koeajon keskihajonnan tulokset elektrodikohtaisista virroista titaaniverkkoanodeilla olivat keskenään samaa luokkaa. Kahdessa viimeisessä koeajossa mediaanin poikkeama titaaniverkkoanodeilla oli lähellä toisiaan. Titaaniverkkoanodialtaan katodien läpi kulkevan virran keskihajonta kahden viimeisen koeajon aikana oli myös keskenään samaa suuruusluokkaa. Titaaniverkkoanodialtaan katodeilla suurin mediaanin poikkeama oli viidennessä koeajossa, ja katodien sekä anodien suurin keskihajonta neljännessä koeajossa.

Liitteessä 7 olevassa kuvassa 40 on esitetty ensimmäisen koeajon elektrodikohtaiset virrat. Kuvassa olevista kuvaajista nähdään, että virranjakaumat eri elektrodien välillä olivat ensimmäisellä mittauskerralla hyvin tasaiset. Liitteessä 8 on kuva 41, jossa on esitetty toisen koeajon elektrodikohtaiset virrat. Kuvista huomataan, että virranjakaumat elektrodien välillä olivat toisellakin mittauskerralla hyvin tasaiset. Titaaniverkkoanodialtaassa ensimmäisellä mittauskerralla oli havaittavissa lievästi suurempaa poikkeamaa.

Liitteessä 9 on kuva 42 elektrodikohtaisista virroista 3.koeajossa. Kuvasta nähdään, että virranjakaumat olivat koealtaissa anodien osalta hyvin tasaiset. Katodien osalta oli havaittavissa hieman suurempaa poikkeamaa tavoitearvosta titaaniverkkoanodialtaassa. Neljännen koeajon elektrodikohtaiset virrat kuvaajineen löytyvät kuvasta 43, joka on liitteessä 10. Kuvaajista huomataan, että titaaniverkkoanodialtaassa elektrodikohtaiset virrat poikkesivat melko paljon tavoitteesta verrattuna lyijyanodialtaaseen. Virranjakaumat ovat olleet aikaisemmissa nostoissa samaa luokkaa molemmissa altaissa.

Liitteestä 11 löytyy viidennen nostosyklin elektrodikohtaiset virrat ja niiden kuvaajat (kuva 44). Kuudennen nostosyklin elektrodikohtaisten virtojen tulokset löytyvät liitteessä 12 olevasta kuvasta 45. Kuudennessa koeajossa elektrolyyysiprosessin virta oli korkeampi. Kuvista 44 ja 45 nähdään, että titaaniverkkoanodialtaassa elektrodikohtaiset virrat poikkesivat suhteellisen paljon tavoitteesta lyijyanodialtaaseen nähden. Viimeisessä eli 7.koeajossa virta oli myös korkeampi. Elektrodikohtaisten virtojen tulokset löytyvät kuvasta 46, joka on liitteessä 13. Kuvasta voitiin havaita, että titaaniverkkoanodiallas käyttäytyi selkeästi epätasaisemmin kuin lyijyanodiallas. Tämän koeajon epätasaisuus vaikutti myös katodien läpi kulkevien virtojen jakautumiseen. Neljä viimeisintä koeajoa käyttäytyi hyvin epästabiilisti.

## 7.7 Emissiomittaukset

Koealtaista mitattiin emissiota yhteensä kolme kertaa eri koeajojen aikana. Emissiota mitattiin altaiden päältä. Mittaukset suoritettiin siten, että ilmaa imettiin

nitrosellulosamembraanin läpi, jonka jälkeen määritettiin membraaniin jäänyt nikkelin määrä. Mittaus suoritettiin ensin lyijyanodialtaan päältä, kolmesta eri kohdasta, mikä kesti noin kolme tuntia. Tämän jälkeen mittaus toistettiin titaaniverkkoanodialtaalle.

Ensimmäinen emissiomittaus suoritettiin kolmannen koeajon aikana, toinen mittaus viidennen koeajon aikana ja viimeinen mittaus tehtiin seitsemännen koeajon aikana. Ensimmäisen emissiomittauksen olosuhteet eivät olleet koealtaissa tasapuolisia ilmanvaihdon osalta. Toisessa mittauksessa otettiin huomioon ensimmäisen mittauksen ongelmat ja tilanne korjattiin siten, että ilmanvaihdon epätasaisuus eliminoitiin sulkemalla tuloilmakanavia. Olosuhteita ei saatu täysin tasapuolisiksi, koska lyijyanodialtaan ilmanvaihto oli tehokkaampaa ylivuotopäässä. Huomattiin, että ensimmäisessä emissiomittauksessa titaaniverkkoanodialtaalta määritetty emissio oli merkittävästi suurempi kuin lyijyanodialtaalta muodostuva emissio. Tuloksissa on tärkeää huomioida virhe, joka tuli ilmanvaihdon osalta, koska lyijyanodialtaan kohdalla ilmanvaihto oli tehokkaampaa. Lisäksi puutteellinen eristys saattoi olla merkittävä virheen lähde mittauksessa. Toisessakin mittauksessa määritetyt emissiot olivat titaaniverkkoanodialtaan päältä suuremmat kuin lyijyanodialtaalta. Emissiolukemat jakautuivat melkein samalla tavalla toisessa mittauksessa kuin ensimmäisessäkin mittauksessa.

Kolmannessa mittauksessa titaaniverkkoanodialtaalla emissiot olivat myös suuremmat kuin lyijyanodialtaalla. Kolmannessa mittauksessa emissioerot olivat kuitenkin pienemmät altaiden välillä kuin kahdessa aikaisemmassa mittauksessa. Toisessa ja kolmannessakin emissiomittauksessa oli epävarmuustekijöitä. Kolmannessa mittauksessa virrantiheys oli suurempi ja lyijyanodialtaan ylivuotopään emissio oli kasvanut virrantiheyden kasvaessa.

Viimeinen mittaus tehtiin koeajojen jälkeen siten, että entiseen titaaniverkkoanodialtaaseen laitettiin tavalliset lyijyanodit ja mitattiin emissio altaan päältä. Tulokset olivat myös lyijyanodeilla korkeammat. Täten ei voida todeta emission johtuvan titaaniverkkoanodeista.

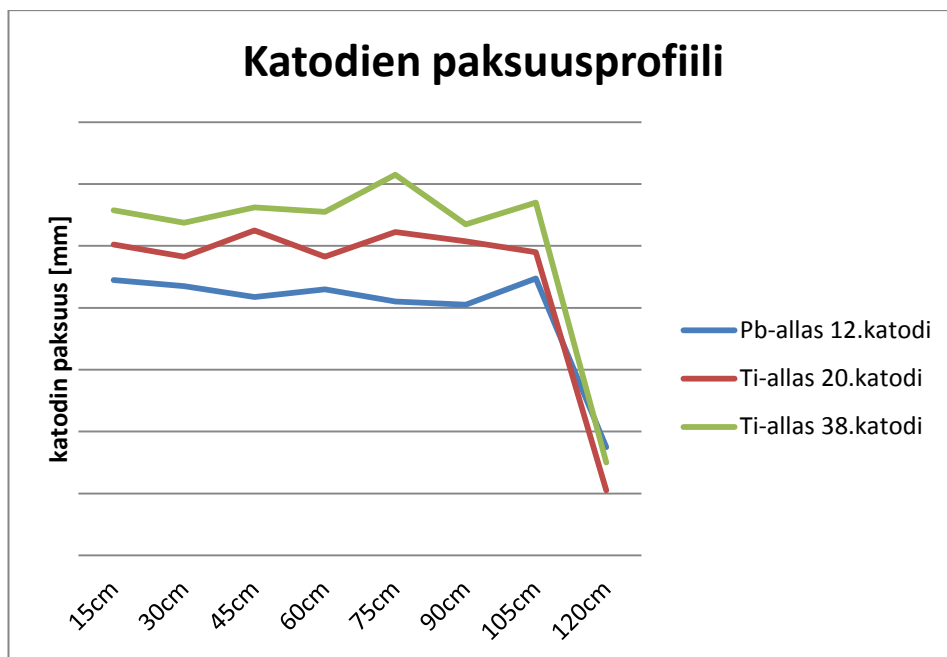


## 7.8 Katodien kemiallinen analyysi

Koeajojen 1-3 koealaiden katodien kemiallisten koostumuksien välillä ei ollut juurikaan eroa. Neljännessä ja kuudennessa koeajossa titaaniverkkoanodialtaassa tuotettujen katodien kobolttipitoisuus oli suurempi kuin lyijyanodialtaassa tuotetuissa katodeissa, mutta ero ei ollut kuitenkaan kriittinen. Tuloksista huomattiin, että titaaniverkkoanodialtaassa tuotetuissa katodeissa oli hieman enemmän kuparia kuin lyijyanodialtaan katodeissa. Viimeisessä koeajossa titaaniverkkoanodialtaassa oli paljon kuparia. Lyijyanodialtaan katodeissa oli reilusti enemmän hiiltä viimeisessä koeajossa titaaniverkkoanodialtaan katodeihin verrattuna. Hiili johtui todennäköisesti anodeihin muodostuneista taskuista, joihin on päätyntä elektrolyyttiliuosta.

## 7.9 Katodien fysikaalinen analyysi

Yhdeksi syyksi titaaniverkkoanodialtaan epätasaiselle toiminnalle epäiltiin epätasaista virrankulkua anodeissa. Tätä pyrittiin selvittämään analysoimalla muutamien katodien vahvuusprofiilit diagonaalisesti. Katodit leikattiin yhteen diagonaaliin ja paksuudet mitattiin 15cm välein. Katodien vahvuudet mitattiin yhteensä kahdeksasta eri pisteestä. Tulokset löytyvät kuvasta 18 ja kuvasta nähdään, ettei katodin paksuus vaihdellut merkittävästi yhden katodin sisällä. Kuvasta nähdään, että titaaniverkkoanodialtaassa katodit olivat paksumpia kuin lyijyanodialtaassa. Katodien teoreettiset paksuudet laskettiin ja tulokset osoittivat, että titaaniverkkoanodialtaassa tuotettujen katodien paksuus oli suurempi, mitä sen olisi pitänyt olla. Lyijyanodialtaassa tuotetut katodit vastasivat suunnilleen tavoitetta.

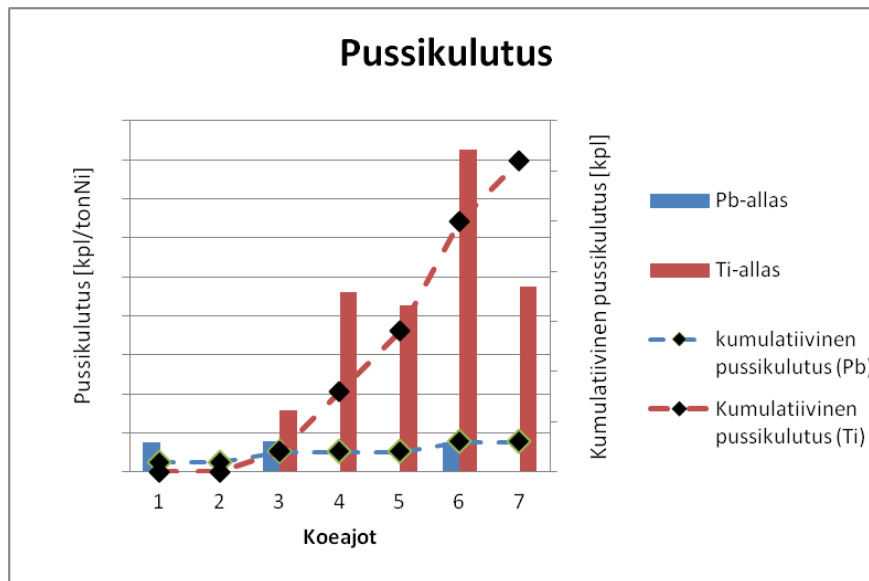


Kuva 18. Katodien paksuuden mittaustulokset

Titaaniverkkoanodialtaassa tuotettujen katodien leikkaamisessa ei ilmennyt eroja lyijyanodialtaassa tuotettujen katodien leikkaamiseen. Katodit käyttäytyivät leikatessa samalla tavalla.

#### 7.10 Pussikulutus (kpl/ton<sub>Ni</sub>)

Kuvassa 19 on esitetty kaikkien koeajojen pussikulutus suhteutettuna nikkeli tuotantoon (kpl/ton<sub>Ni</sub>). Kuvasta huomataan, että titaaniverkkoanodiallas käyttäytyi kolme ensimmäistä koeajoa hyvin eikä yhtään pussia palanut. Suurin pussikulutus titaaniverkkoanodialtaalla oli 6.koeajossa, jossa diafragma pusseja paloi reilusti. Kuvasta voidaan todeta, että titaaniverkkoanodiallas kulutti huomattavasti enemmän diafragma pusseja kuin lyijyanodiallas ja siksi tuotantokustannukset olivat korkeammat titaaniverkkoanodialtaassa. Diafragma pussien palamisen määrästä nähdään, että koeajoissa 4-7 oli lukuisia oikosulkuja.



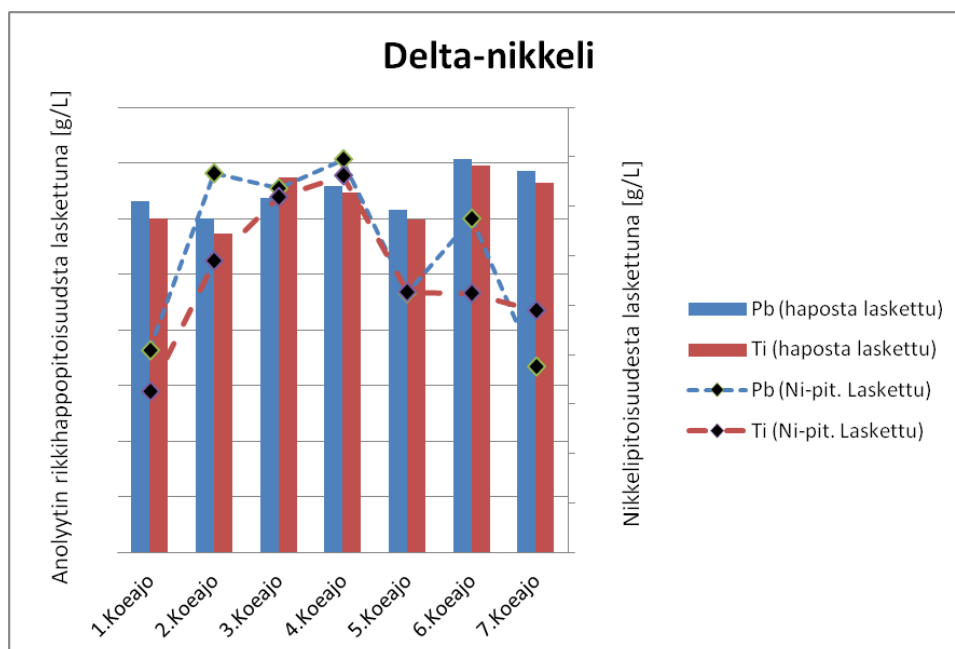
Kuva 19. Koeajojen pussikulutukset (kpl/ton<sub>Ni</sub>)

### 7.11 Delta-Ni

Jokaisen nostosyklin delta-Ni arvo löytyy kuvasta 20. Kuvassa on delta-Ni määrä anolyytin rikkihappopitoisuudesta laskettuna sekä anolyytin ja katolyytin nikkeli- ja titaani- pitoisuuksien eroista laskettuna. Taulukosta nähdään, että ensimmäisen koeajon delta-Ni oli alhainen, joka johtui altaiden välisistä syöttövirtauseroista. Toisessa koeajossa oli sama ongelma, koska virtausmittareita katolyyttisyöttölinjoihin ei ehditty vielä asentamaan. Kolmannessa nostosyklissä delta-nikkeliä pyrittiin tasaamaan asentamalla altaisiin virtausmittarit ja säätöventtiilit. Nostosyklissä jouduttiin kuitenkin ajamaan neljä tuntia suojavirralla, jonka jälkeen katolyyttivirtaukset sekosivat jonkun verran, jonka seurauksena titaaniverkkoanodialtaan delta-Ni nousi korkealle tasolle anolyytin rikkihaposta laskettuna. Lyijyanodialtaan delta-nikkeli oli tuona aikana matalampi kuin titaaniverkkoanodialtaassa. Koeajon loppuvaiheessa delta-nikkeli tasoittui.

Kuvasta 20 nähdään, että 4.nostosyklissä delta-Ni arvo pysyi kummassakin altaassa melko tasaisena. Syöttöjen virtauksien pitäminen tasaisena osoittautui hankalaksi, koska säätöjä piti tehdä tietyn väliajoin nostosyklin aikana, jotta voitiin varmistaa tasainen syöttö molempiin altaisiin. Viidennessä ja kuudennessa nostosyklissä delta-nikkeli pysyi myös melko tasaisena altaiden välillä. Kuvasta nähdään, että

seitsemännessä nostosyklissä delta-Ni arvot olivat rikkihappopitoisuudesta laskettuna samaa suuruusluokkaa molemmissa altaissa.



Kuva 20. Delta-nikkelin tulokset

## 7.12 Oikosulut

Jokaisen nostosyklän oikosulut paikannettiin ja niistä tehtiin kuva (21), josta näkee, mitkä katodit olivat palaneita missäkin nostosyklissä. Tämän tarkoituksena oli ottaa selvää, paloivatko samat katodit nostoissa, joissa oikosulkuja ilmaantui. Kuvasta 21 nähdään, että titaaniverkkoanodialtaassa oli huomattavasti enemmän oikosulkuja. Lisäksi kuvasta voidaan huomata, että titaaniverkkoanodialtaassa muutama sama katodi meni oikosulkuun useamman kerran eri koeajoissa. Katodi numero 36:n ympärille vaihdettiin 5.nostosyklän jälkeen käyttämättömät titaaniverkkoanodit. Kuvasta nähdään, että anodien vaihto vaikutti muodostuvaan oikosulkuun.

**Oikosulut**

Katodi	Pb	Ti	Katodi	Pb	Ti
1		5	25	1	4
2			26		7
3		6	27		3,4,6
4			28		6
5			29		
6		6,7	30		
7			31		
8		6	32		
9			33		
10			34		4,5,6,7
11			35		
12			36		4,5
13			37		3,6,7
14			38		
15			39		
16			40		
17			41		7
18			42		6
19		4,5	43		
20		6	44		
21	6		45		
22		6	46	3	
23		7	47		5,6
24		5	48		4

**Kuva 21. koeajojen aikana muodostuneiden oikosulkujen sijainnit**

### 7.13 Muut huomiot

Ensimmäisen nostosyklin jälkeen, titaaniverkkoanodialtaassa havaittiin voimakasta vaahtoamista, joka on esitetty kuvassa 22. Yksi syy vaahtoamiselle arveltiin olevan, että titaaniverkkoanodien anodireaktiossa muodostuu pienempää happikuplaa. Aivan näin merkittävää vaahtoamista ei esiintynyt ensimmäisen noston jälkeen. Kuitenkin koeajojen aikana oli havaittavissa, että titaaniverkkoanodiallas vaahtosi enemmän kuin lyijyanodiallas.



**Kuva 22. Titaaniverkkoanodialtaassa runsas vaahtominen ensimmäisen noston jälkeen**

Viidennen nostosyklin jälkeen havaittiin, että yksi titaaniverkkoanodi oli palanut puhki toiselta puolelta. Palanut reikä oli verkossa ja se oli noin yhden neliösenttimetrin kokoinen. Toimittajan mukaan tämä pieni reikä ei vaikuttanut anodin toimintaan.

Viimeisen nostosyklin jälkeen koealtaat oikosuljettiin. Katodien poistamisen ja oikosulkemisen jälkeen anodit nostettiin titaaniverkkoanodialtaasta 1,5 vuorokauden jälkeen. Nostamisen jälkeen anodeissa havaittiin ruskea rantu, joka muistutti kuparia. Nämä sijaitsivat noin kymmenen senttimetriä yläeristeen alapuolella. Altaan liuos pinta on todennäköisesti ollut tällä tasolla katodien poistamisen jälkeen. Kuvassa 23 on esitetty yhdessä anodissa oleva kuparia muistuttava rantu.

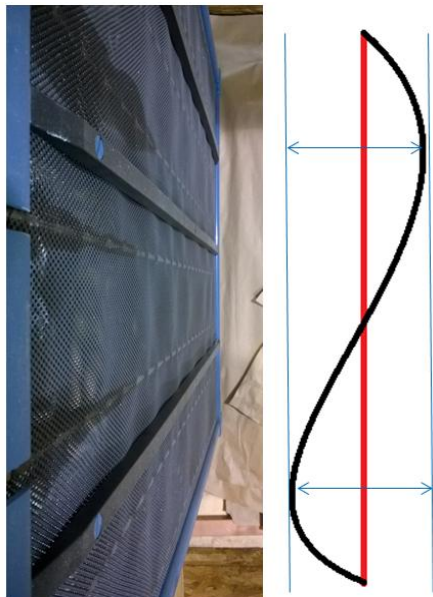


**Kuva 23. Titaaniverkkoanodin kuparia muistuttava rantu**

Kuparirantu oli peräisin todennäköisesti elektrodien, tässä tapauksessa luultavasti titaaniverkkoanodien kuparitangoista. Oikosulkemisen jälkeen on tapahtunut kuparin pelkistyminen. Kuparinen rantu saatiin osittain poistettua pesemällä anodit. Jos kuparinen rantu on tullut anodin kuparitangosta, yksi mahdollisuus tilanteen korjaamiselle voisi olla kuparitankojen pinnoittaminen. Jos rantu on peräisin katodin kuparitangosta, ongelman ratkaiseminen ei ole niin yksinkertaista, koska katodin kuparitangon kontaktipintoja ei voida eristää. Yksi mahdollinen ratkaisu voisi olla myös natriumlauryylisulfaatin annostelun vähentäminen, jolloin vaahdon muodostuminen olisi vähäisempää ja näin happosumun ja vaahdon kulkeutuminen kuparitangolle mahdollisesti vähenisi.

Koeajojen jälkeen mietittiin mahdollisia oikosulkujen syitä. Havaittiin, että titaaniverkkoanodit olivat epätasaisia ja eri paksuisia eri kohdista. Epäiltiin, että eripaksuiset anodit vaikuttivat siihen, että spacing oli paikoin pienempi, jolloin se olisi vaikuttanut katodien pinnanlaatuun. Anodeissa esiintyvät kuprut tutkittiin käyttämättömistä ja käytetyistä titaaniverkkoanodeista. Kuvassa 24 on kuvattu käyttämättömien ja käytettyjen anodien kupruilun taipumusta. Kupruja mitattiin kuudesta käytetystä anodista ja kahdesta käyttämättömästä anodista. Mittaukset tehtiin neljästä pystysuuntaisesta anodivälistä. Pystysuuntaiset anodivälit voidaan havaita kuvasta 23. Jokaisesta pystysuuntaisesta välistä mitattiin kuprut kuudesta eri pisteestä. Saadut tulokset on esitetty kuvassa 25. Kuvasta huomataan, että anodien kupruiluerot olivat melko vähäisiä. Kupruissa esiintyi pientä kasvua eikä siksi voida poissulkea sitä, että kuprut eivät olisi vaikuttaneet titaaniverkkoanodialtaan toimintaan.

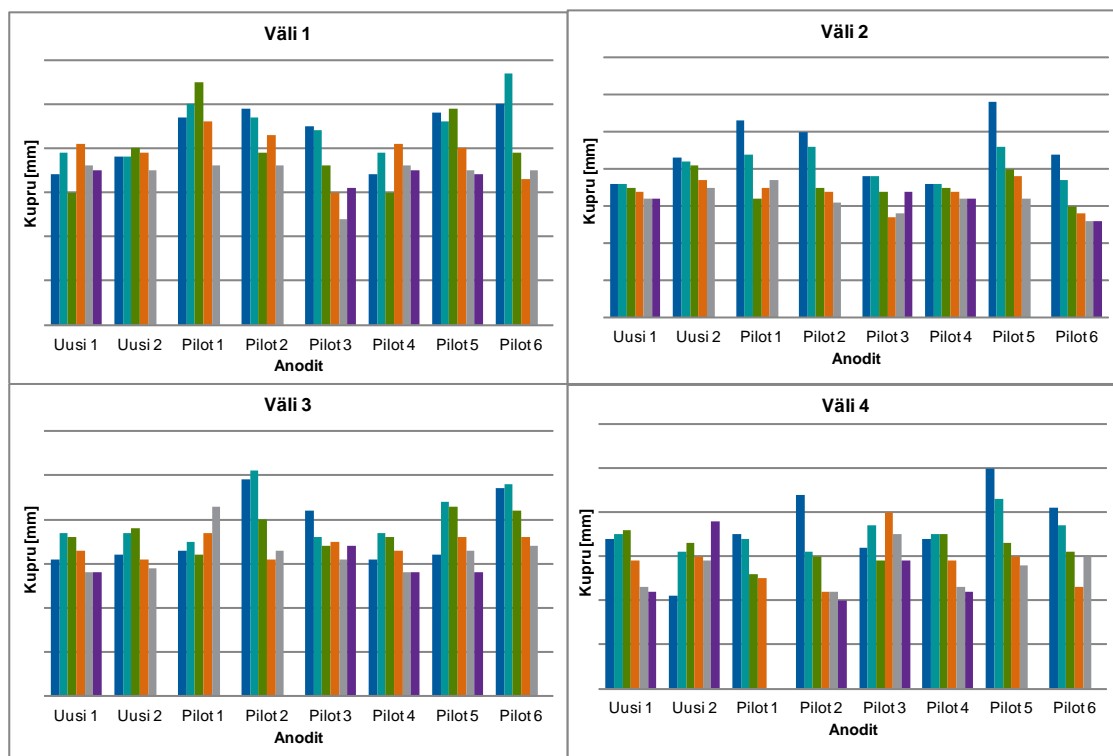
## Käyttämätön anodi



## Käytetty anodi



Kuva 24. Anodin kupruilu



Kuva 25. Anodien mitatut kupruilut



## 8 JOHTOPÄÄTELMÄT

Titaaniverkkoanodit käyttäytyivät hyvin kolmen ensimmäisen koeajon aikana ja sen perusteella anodit olisivat voineet olla kannattavia. Tulokset olivat lupaavia ja titaaniverkkoanodeilla saatiin riittävän hyviä tuloksia. Kolmannen koeajon jälkeen titaaniverkkoanodit alkoivat käyttäytyä hyvin epästabiilisti lyijyanodeihin verrattuna.

Titaaniverkkoanodialtaassa esiintyi lukuisia oikosulkuja ja pussikulutus oli merkittävän suuri. Titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit olivat neljässä viimeisessä nostosyklissä huomattavasti heikompia laadultaan kuin lyijyanodialtaassa tuotetut katodit. Heikkoon katodin pinnanlaatuun titaaniverkkoanodialtaassa vaikutti esiintynyt kuparikontaminaatio. Viimeisessä koeajossa kuparikontaminaatiota oli jokaisessa titaaniverkkoanodialtaan katodissa, jonka seurauksena katodit olivat käyttökelvottomia. Lyijyanodialtaassa kuparikontaminaatiota ei esiintynyt koeajojen aikana. Kuparikontaminaation lisäksi titaaniverkkoanodialtaassa tuotetuissa katodeissa oli paljon dendriittistä kasvua viimeisissä koeajoissa. Katodien kemiallisessa analyysissä titaaniverkkoanodialtaassa esiintyi enemmän kuparia jokaisen koeajon aikana kuin lyijyanodialtaassa. Katodien lisäksi titaaniverkkoanodit kärsivät fyysisesti enemmän käytössä kuin lyijyanodit.

Elektrodikohtaisista virroista nähtiin, että titaaniverkkoanodit poikkesivat merkittävän paljon tavoitearvosta. Lyijyanodit toimivat paljon vakaammin kuin titaaniverkkoanodit. Titaaniverkkoanodeilla saatiin kuitenkin pienemmät kontaktijännitteet sekä titaaniverkkoanodialtaassa oli pienempi jännite kuin lyijyanodialtaassa. Suhteellisen sähkönkulutuksen tulokset neljän viimeisen koeajon aikana eivät olleet riittäviä tekemään titaaniverkkoanodeista taloudellisesti kannattavia. Lisäksi titaaniverkkoanodeilla oli merkittävästi suurempi hankintahinta kuin lyijyanodeilla.

Kaikkien tulosten perusteella titaaniverkkoanodit eivät ole kannattavia. Jos koeajot olisivat jatkuneet 1-3 koeajojen saamien tulosten mukaan, anodeilla olisi saavutettu kokonaisvaltainen kannattavuus.

## LÄHTEET

1. MMC Norilsk Nickel, yleistä, <http://www.nornik.fi/fi/yritys/mmc-norilsk-nickel>, viitattu 26.1.2015
2. Nikkeliä Harjavallasta 1960–2010 Norilsk Nickel – lehti, viitattu 26.1.2015
3. Norilsk Nickel, yleistä, <http://www.nornik.ru/en/about-norilsk-nickel/about-norilsk-nickel1/general-information>, viitattu 26.1.2015
4. Norilsk Nickel Harjavalta Oy, tuotantoprosessi, <http://www.nornik.fi/fi/nikkeli/valmistus/tuotantoprosessi>, viitattu 26.1.2015
5. Norilsk Nickel Harjavalta Oy, Intranet, elektrolyysin työohjeet, 2013 viitattu 27.1.2015
6. Peteri O. 2013 Vaihtoehtoiset diafragmaussit. Kemianteekniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikoreakoulu. Opinnäytetyö
7. Heikkilä S. 2013 Kaupallinen elektrolyysikemno autossa. Auto- ja kuljetustekniikan ja tuotantotekniikan koulutusohjelma. Metropolian ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.
8. Laitinen R. & Toivonen J. 2004 Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 16.painos. Helsinki. Hakapaino Oy
9. Hiltunen M. 2009 Katodi-anodisuhteen tutkiminen nikkeli-elektrolyysissä. Kemianteekniikan koulutusohjelma. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö
10. Helsingin yliopiston kemianlaitoksen WWW-sivu, kuva elektrolyysikennosta <http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/koboltti/kuvat/elektrolyysi>
11. Pihala K. 2012 Kuparielektrolyysin prosessisuureiden seuranta. Kemianteekniikan koulutusohjelma. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö
12. Karjala K. 2015. Tutkimusinsinööri, DI, Norilsk Nickel Harjavalta Oy, Pori. Henkilökohtainen tiedonanto 16.3.2015
13. Mäkynen S. 2012 Seleenin rajapitoisuuden määrittäminen nikkeli-elektrolyysissä. Kemianteekniikan koulutusohjelma. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö

14. Antila A., Karppinen M., Leskelä M., Mölsä H. & Pohjakallio M. 2010 Tekniikan kemia. 10.-12. p. Helsinki: Edita Prima Oy.
15. Ivanov, I., Stefanov, Y., Noncheva, Z., Petrova, M., Dobrev, T., Mirkova, L., Vermeersch, R. & Demaerel, J. P. (2000a). Insoluble anodes used in hydrometallurgy: Part I. Corrosion resistance of lead and lead alloy anodes. *Hydrometallurgy* 57(2): 109-124.
16. Nikula, A. (2004). Lyijy ja lyijyseokset. Korroosiokäsikirja. P. Tunturi (ed.). Rajamäki, KP-Media, s. 518-519
17. S. Sandoval, C. Clyaton, S. Dominguez, C. Unger, T. Robinson, "Development and commercialization of alternative anodes for copper electrowinning", *Proceedings of Copper 2010, Volume 4, Electrowinning and -refining*.
18. DUBY P. 1993. The history of progress in dimensionally stable anodes.
19. Free M., Moats M., Robinson T., Neelameggham N., Houlachi G., Ginatta M., Creber D., Holywell G. 2012. *Electrometallurgy - Now and in the Future*. s. 20
20. Morimitsu, M. (2011). *Smart Anodes, MSA™, for Energy Efficient and Environmentally Friendly Metal Electrowinning*. Doshisha University. Japan
21. Morimitsu, M. (n.d). *Development of a novel smart anode for environmentally friendly electrowinning process*. Doshisha University. Japan
22. Koski J. 2008. Nikkielektrolyysin siemenlevytuotannon tutkiminen. Opinnäytetyö. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Kemiantekniikan koulutusohjelma.
23. Sundholm, G. 1987. *Sähkökemian Otakustantamo, 1987*.
24. Rantanen S. 2011 *Lyijyanodien korroosio rikkihappoliuoksissa. Materiaalitekniikan koulutusohjelma. Aalto-yliopisto. Diplomityö*

LIITE 1  
(1/4)

1.Noston katodien pinnanlaadun visuaalinen analyysi-taulukko

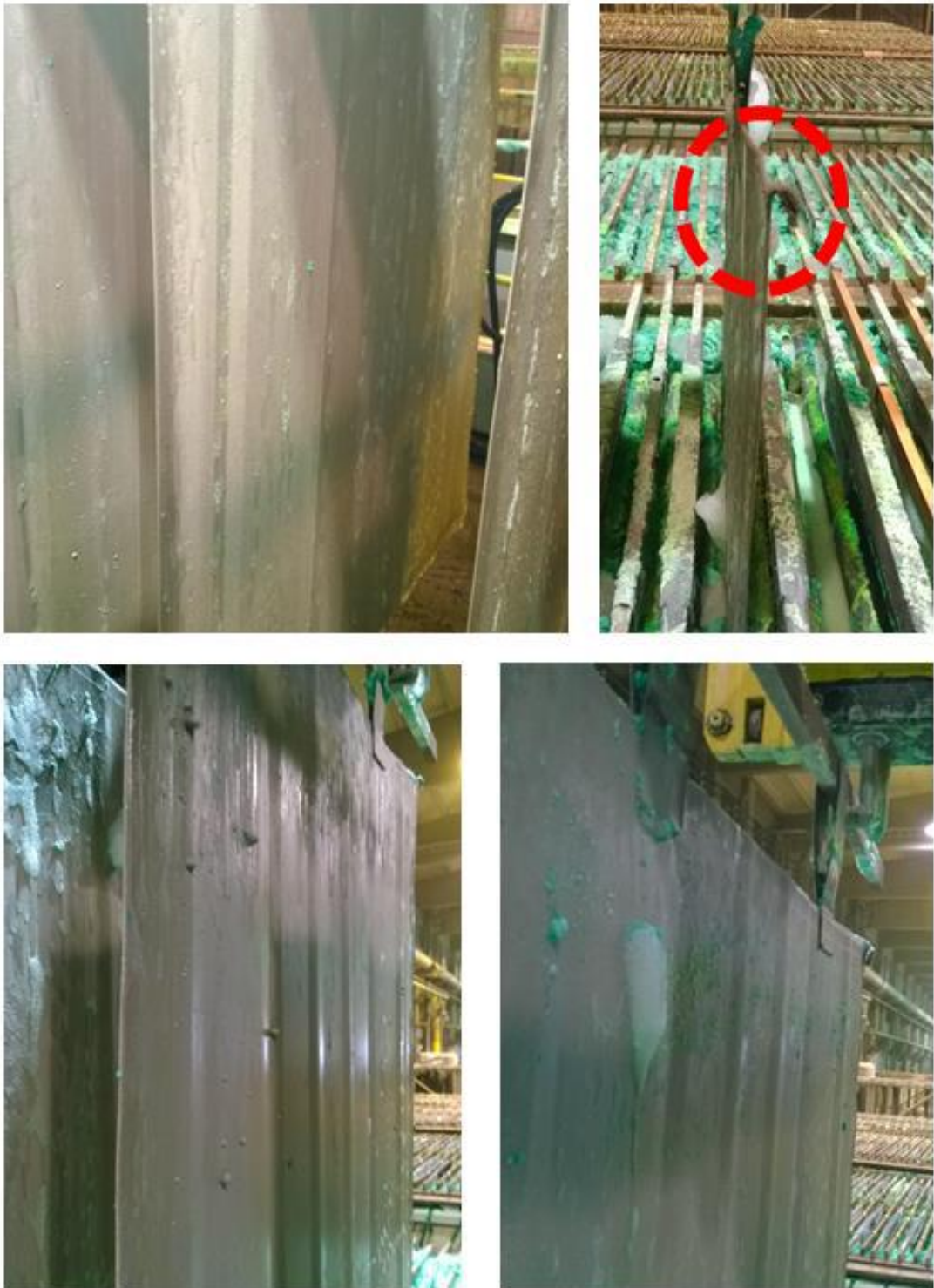
<b>katodinro</b>	<b>Allas 39 (Pb-anodit)</b>	<b>Allas 40 (Ti-anodit)</b>
1	hyvä	hyvä
2	hyvä	ok
3	hyvä	hyvä
4	hyvä	ok, pieni knööli reunassa
5	hyvä	hyvä
6	hyvä	ok
7	hyvä	hyvä
8	ok	ok
9	hyvä	hyvä
10	hyvä	ok
11	ok, levyssä pari palluraa	hyvä
12	hyvä	ok
13	hyvä	hyvä
14	hyvä	ok
15	hyvä	hyvä
16	hyvä	ok
17	hyvä	hyvä
18	hyvä	ok
19	hyvä	hyvä
20	hyvä	ok
21	hyvä	hyvä
22	huono, levyssä kasvannaista/palluroita	ok,pallura reunassa
23	ok, yksi isompi pallura levyssä	hyvä
24	x, huono, knööli/kikkare kulmassa	hyvä
25	x, huono, kikkare/knööli kulmassa, pussi vaihtoon	ok, röpelö reuna
26	hyvä	hyvä
27	hyvä	ok, röpelö reuna
28	hyvä	hyvä

LIITE 1  
(2/4)

29	hyvä	ok/hyvä
30	hyvä	hyvä
31	hyvä	ok-
32	hyvä	hyvä
33	hyvä	ok-
34	hyvä	ok, röpelö reuna
35	hyvä	ok
36	hyvä	ok -, röpelö reuna
37	hyvä	ok
38	hyvä	hyvä
39	hyvä	ok/hyvä
40	hyvä	ok , röpelö yläreuna
41	hyvä	ok
42	hyvä	ok
43	hyvä	ok
44	hyvä	hyvä
45	hyvä	ok-
46	hyvä	ok, röpelö yläreuna
47	hyvä	ok
48	hyvä	hyvä

LIITE 1  
(3/4)

## 1.Koeajon lyijyanodialtaassa tuotetut katodit



Kuva 26. Lyijyanodialtaassa tuotetut katodit 1.koeajossa

LIITE 1  
(4/4)

## 1.Koeajon titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit



Kuva 27. Titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit 1.koeajossa

LIITE 2  
(1/4)

2.Noston katodien pinnanlaadun visuaalinen analyysi-taulukko

<b>Katodinro</b>	<b>Allas 39 (Pb-anodit)</b>	<b>Allas 40 (Ti-anodit)</b>
1	hyvä	hyvä
2	hyvä	hyvä
3	hyvä	hyvä
4	hyvä	hyvä
5	hyvä	hyvä
6	hyvä	hyvä
7	hyvä	hyvä
8	hyvä	hyvä
9	ok, knööli reunassa	hyvä
10	hyvä	hyvä
11	hyvä	hyvä
12	hyvä	ok, huono yläreuna
13	hyvä	hyvä
14	hyvä	hyvä
15	hyvä	hyvä
16	hyvä	hyvä
17	hyvä	hyvä, pieni pallura levyssä
18	hyvä	ok, pientä röpelöä
19	ok, kulmassa pallura	hyvä
20	hyvä	hyvä/ok, pientä röpelöä ylhäällä
21	hyvä	hyvä
22	hyvä	hyvä
23	hyvä	hyvä
24	hyvä	hyvä
25	ok, iso knööli reunassa	hyvä
26	hyvä	ok, pieniä palleroita levyssä
27	ok, pallura yläreunassa	hyvä
28	hyvä	hyvä



LIITE 2  
(2/4)

29	hyvä	hyvä
30	hyvä	hyvä
31	hyvä	hyvä
32	hyvä	ok, pieni pallo reunassa
33	hyvä	hyvä
34	hyvä	hyvä
35	hyvä/ok, pieniä palloja levyssä	hyvä
36	hyvä	ok, pieni pallo reunassa
37	ok, pieni pallura reunassa	hyvä
38	x, ok, iso ja pitkä nokare reunassa	hyvä
39	hyvä	hyvä
40	ok, nokare reunassa	hyvä
41	hyvä	hyvä
42	hyvä	hyvä
43	hyvä	hyvä
44	hyvä	ok, pieni pallo reunassa
45	ok, iso knööli reunassa	hyvä
46	hyvä	hyvä
47	hyvä	hyvä
48	hyvä	hyvä

LIITE 2  
(3/4)

## 2.Koeajon lyijyanodialtaassa tuotetut katodit



Kuva 28. Lyijyanodialtaassa tuotetut katodit 2.koeajossa

LIITE 2  
(4/4)

## 2.Koeajon titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit



Kuva 29. Titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit 2.koeajossa

LIITE 3  
(1/4)

3.Noston katodien pinnanlaadun visuaalinen analyysi-taulukko

Katodinro	Allas 39 (Pb-anodit)	Allas 40 (Ti-anodit)
1	hyvä	hyvä
2	hyvä	hyvä, yläreuna taittunut
3	ok, pallura ja uloke yläreunassa	hyvä
4	hyvä, yläreuna hieman tummunut	hyvä
5	hyvä	hyvä
6	hyvä	hyvä
7	hyvä	hyvä
8	hyvä	hyvä
9	ok, pallura yläreunassa	hyvä
10	hyvä, yläreuna hieman tummunut	hyvä
11	hyvä	hyvä
12	hyvä	hyvä
13	hyvä	hyvä
14	hyvä	hyvä
15	hyvä	hyvä
16	hyvä	hyvä
17	hyvä	hyvä
18	hyvä, pieniä palluroita levyssä	hyvä
19	ok, pieni pallo yläreunas	hyvä, pieni taittuma reunassa
20	hyvä	hyvä
21	hyvä	hyvä
22	hyvä	hyvä
23	hyvä	hyvä
24	ok, knööli yläreunassa + mustunut	hyvä
25	hyvä	hyvä
26	hyvä	hyvä
27	hyvä	x, hyvä
28	hyvä	hyvä

LIITE 3  
(2/4)

29	hyvä	hyvä
30	hyvä	hyvä
31	hyvä	hyvä
32	hyvä	hyvä
33	hyvä	hyvä
34	hyvä	hyvä
35	hyvä	hyvä
36	hyvä	ok, alareunassa pieniä kasvannaista
37	hyvä	x, hyvä
38	hyvä, yläreuna hieman taittunut	hyvä
39	hyvä	ok, pieniä palleroita levyssä
40	ok, pallura reunassa	hyvä
41	hyvä	ok, pieniä palleroita levyssä
42	hyvä	hyvä
43	hyvä	hyvä
44	hyvä	hyvä, keskikokoinen pallura levyssä
45	ok, knööli yläreunassa	hyvä
46	x, hyvä	hyvä
47	hyvä	hyvä
48	hyvä	hyvä

LIITE 3  
(3/4)

## 3.Koeajon lyijyanodialtaassa tuotetut katodit



Kuva 30. Lyijyanodialtaassa tuotetut katodit 3.koeajossa

LIITE 3  
(4/4)

## 3.Koeajon titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit



Kuva 31. Titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit 3.koeajossa

LIITE 4  
(1/4)

4. Noston katodien pinnanlaadun visuaalinen analyysi-taulukko

<b>Katodinro</b>	<b>Allas 39 (Pb-anodit)</b>	<b>Allas 40 (Ti-anodit)</b>
1	hyvä	ok, knööli reunassa
2	hyvä	hyvä
3	hyvä	hyvä
4	hyvä	hyvä
5	hyvä	hyvä
6	hyvä	hyvä
7	hyvä	hyvä
8	hyvä	hyvä
9	hyvä	hyvä
10	hyvä, pienen pieni pallura	ok, kasvannaista levyssä
11	hyvä, yksi kasvannainen	hyvä
12	hyvä	ok, kasvannaista levyssä
13	hyvä	hyvä
14	ok, knööli reunassa	hyvä
15	hyvä	hyvä
16	ok, knööli reunassa	hyvä
17	ok, knööli reunassa	hyvä
18	ok, pallura reunassa	hyvä
19	hyvä, hyvin pieni pallero reunassa	x, ok, palanut (oranssi), kasvannaista
20	hyvä	hyvä
21	hyvä	hyvä
22	hyvä, pienen pieni pallo reunassa	hyvä, hieman kasvannaista
23	hyvä	hyvä
24	hyvä	ok, levy tummunut, kasvannaista
25	hyvä, hieman yläreuna röpelöä	x, ok , knööli reunassa
26	hyvä	hyvä
27	hyvä	x,ok, levyssä paljon kasvannaista

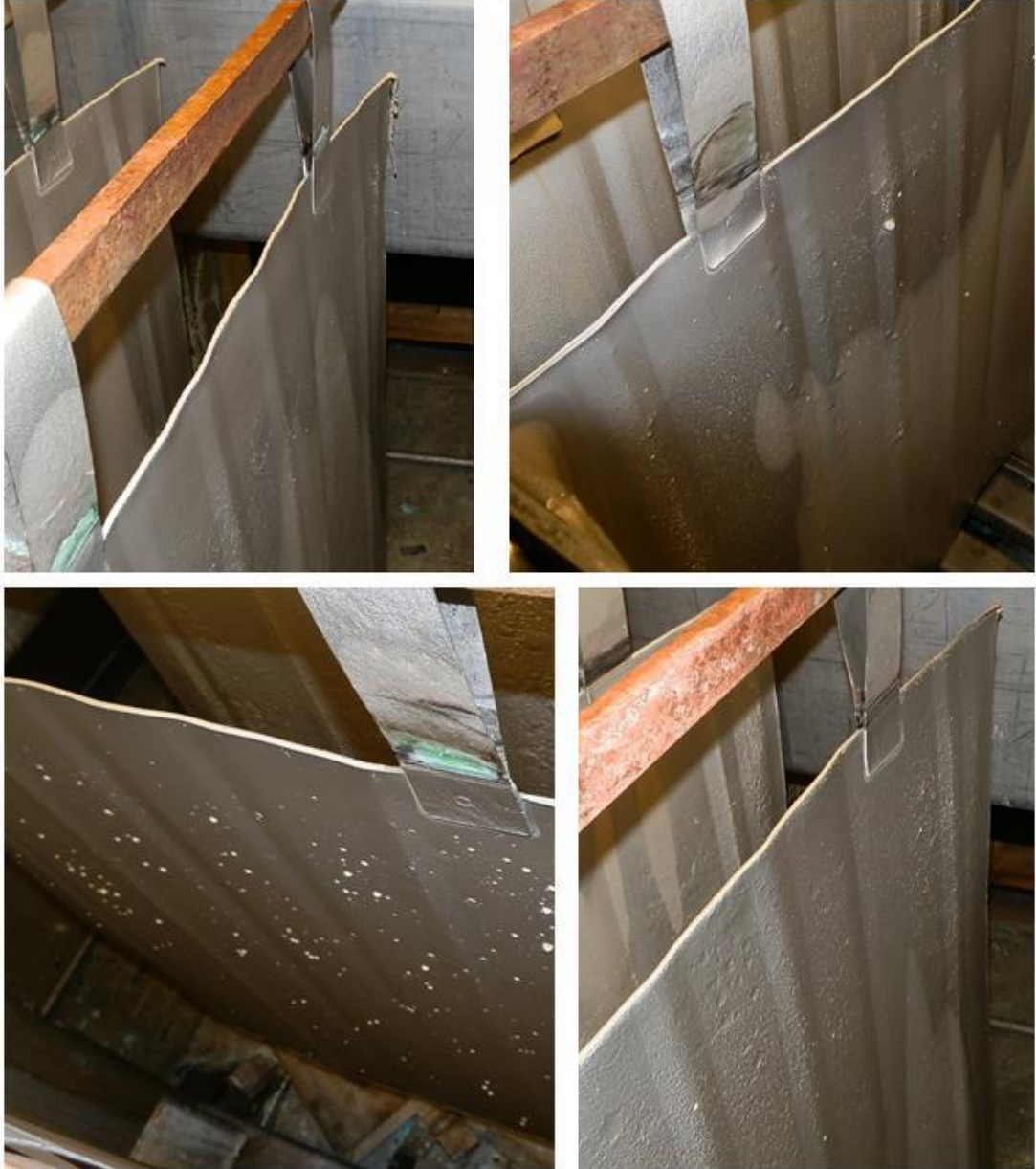


LIITE 4  
(2/4)

28	hyvä	hyvä
29	hyvä	hyvä
30	hyvä	hyvä
31	hyvä	hyvä
32	hyvä	hyvä
33	hyvä	hyvä
34	ok, iso pallo levyssä ja kasvannaista	x, ok, palanut (oranssi), kasvannaista
35	hyvä	hyvä
36	hyvä	x, ok, levyssä kasvannaista
37	hyvä	ok, pientä kasvannaista
38	ok, pallura reunassa	hyvä
39	hyvä	hyvä, levyssä pieniä palleroita
40	ok, iso knööli reunassa	hyvä, pieni pallo levyssä
41	hyvä	hyvä
42	hyvä	hyvä
43	hyvä	hyvä
44	hyvä	hyvä
45	ok, iso knööli reunassa	hyvä, hyvin pientä kasvannaista
46	hyvä	hyvä
47	hyvä	hyvä, hyvin pientä kasvannaista
48	hyvä	x, ok, palanut (oranssi), paljon kasvannaista

LIITE 4  
(3/4)

## 4.Koeajon lyijyanodialtaassa tuotetut katodit



Kuva 32. Lyijyanodialtaassa tuotetut katodit 4.koeajossa

LIITE 4  
(4/4)

## 4.Koeajon titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit



Kuva 33. Titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit 4.koeajossa

LIITE 5  
(1/6)

5. Noston katodien pinnanlaadun visuaalinen analyysi-taulukko

Katodinro	Allas 39 (Pb-anodit)	Allas 40 (Ti-anodit)
1	hyvä	x, ok
2	hyvä	hyvä
3	hyvä	hyvä
4	hyvä	hyvä
5	hyvä	hyvä
6	hyvä	hyvä
7	hyvä	hyvä
8	hyvä	hyvä
9	hyvä, yläreuna röpelöä ja taittunut	hyvä
10	ok, pieni pallura ja vähän kasvannaista	hyvä, pientä kasvannaista
11	hyvä	hyvä
12	hyvä	hyvä
13	hyvä	hyvä
14	hyvä	hyvä, pientä kasvannaista
15	hyvä	hyvä
16	hyvä	hyvä, pientä kasvannaista
17	hyvä	ok, iso kasvannainen
18	hyvä, pienen pieni pallura kulmassa	hyvä
19	ok, knööli reunassa	x, ok, mustunut, paljon kasvannaista
20	hyvä	hyvä
21	hyvä	hyvä
22	hyvä	hyvä
23	hyvä	hyvä
24	ok, iso pallura kulmassa ja myös toisessa pieni	x, ok, mustunut, knööli levyssä ja kasvannaista
25	hyvä	hyvä
26	hyvä	hyvä

LIITE 5  
(2/6)

27	hyvä, pieni pallura reunassa	hyvä, pientä kasvannaista
28	hyvä	hyvä, pientä kasvannaista
29	ok, pieni knööli	hyvä
30	hyvä	hyvä
31	hyvä	hyvä, pientä kasvannaita
32	ok, pallurat molemmissa kulmissa	hyvä
33	hyvä	hyvä
34	hyvä	x, romu
35	hyvä	hyvä
36	hyvä	x, romu
37	ok, knööli reunassa	ok, paljon ja isoja kasvannaisia
38	hyvä, pieni pallura kulmassa	hyvä
39	hyvä	hyvä
40	ok, molemmissa kulmissa pallurat	hyvä
41	hyvä	hyvä, pientä kasvannaista
42	hyvä	hyvä
43	hyvä	hyvä
44	hyvä	hyvä, alareuna vähän taittunut
45	ok, iso knööli	hyvä
46	hyvä	hyvä
47	hyvä	x,ok
48	hyvä	hyvä

LIITE 5  
(3/6)

## 5.Koeajossa lyijyanodialtaassa tuotetut katodit



Kuva 34. Lyijyanodialtaassa tuotetut katodit 5.koeajossa

LIITE 5  
(4/6)

## 5.Koeajossa titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit



Kuva 35. Titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit 5.koeajossa

LIITE 5  
(5/6)

## 6.Koeajossa lyijyanodialtaassa tuotetut katodit



Kuva 36. Lyijyanodialtaassa tuotetut katodit 6.koeajossa



LIITE 5  
(6/6)

## 6.Koeajossa titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit



Kuva 37. Titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit 6.koeajossa

LIITE 6  
(1/4)

7. Noston katodien pinnanlaadun visuaalinen analysointi-taulukko

Katodinro	Allas 39 (Pb-anodit)	Allas 40 (Ti-anodit)
1	hyvä	ok, paljon kasvannaista
2	hyvä	hyvä
3	hyvä	hyvä
4	ok, knööli reunassa	hyvä
5	hyvä	hyvä
6	hyvä	x, oranssi, paljon kasvannaista
7	hyvä	hyvä
8	ok, knööli reunassa	hyvä
9	ok, knööli reunassa	hyvä
10	hyvä	hyvä
11	hyvä	hyvä (näyte paksuuden mittaukseen)
12	hyvä (näyte paksuuden mittaukseen)	hyvä
13	hyvä	hyvä
14	hyvä	ok, pientä kasvannaista levyssä
15	hyvä	hyvä
16	hyvä	hyvä
17	hyvä	yläreuna oranssihtava
18	hyvä	ok, paljon kasvannaista
19	hyvä	hyvä
20	hyvä	ok, yläreunassa kasvannaista (näyte paksuuden mittaukseen)
21	hyvä	hyvä
22	hyvä	hyvä, yläreuna röpelöä
23	hyvä	x, ok, oranssi, kasvannaista
24	ok, pieni knööli	hyvä
25	hyvä, yläreuna röpelöinen	hyvä
26	hyvä	x, ok, oranssihtava, kasvannaista
27	hyvä	hyvä

LIITE 6  
(2/4)

28	hyvä	hyvä
29	hyvä	hyvä
30	hyvä	hyvä
31	hyvä	oranssihtava sävy yläreunassa
32	hyvä	ok, oranssihtava
33	hyvä	hyvä
34	hyvä, yksi isompi pallura levyssä	x, ok, oranssia yläreunassa
35	hyvä	hyvä, levyn reunassa pieni koukku
36	hyvä	hyvä
37	hyvä	x, ok, paljon kasvannaista
38	ok, pallurat yläreunan päissä	hyvä (näyte paksuuden mittaukseen)
39	hyvä	hyvä
40	ok, knööli reunassa	hyvä
41	hyvä	x, paljon kasvannaista, oranssihtava
42	hyvä	hyvä
43	hyvä	hyvä
44	hyvä	hyvä
45	ok, paljon kasvannaista	hyvä
46	hyvä	hyvä
47	hyvä	hyvä
48	hyvä, pienet pallurat päissä	hyvä, oranssihtava korva

LIITE 6  
(3/4)

## 7.Koeajossa lyijyanodialtaassa tuotetut katodit



Kuva 38. Lyijyanodialtaassa tuotetut katodit 7.koeajossa

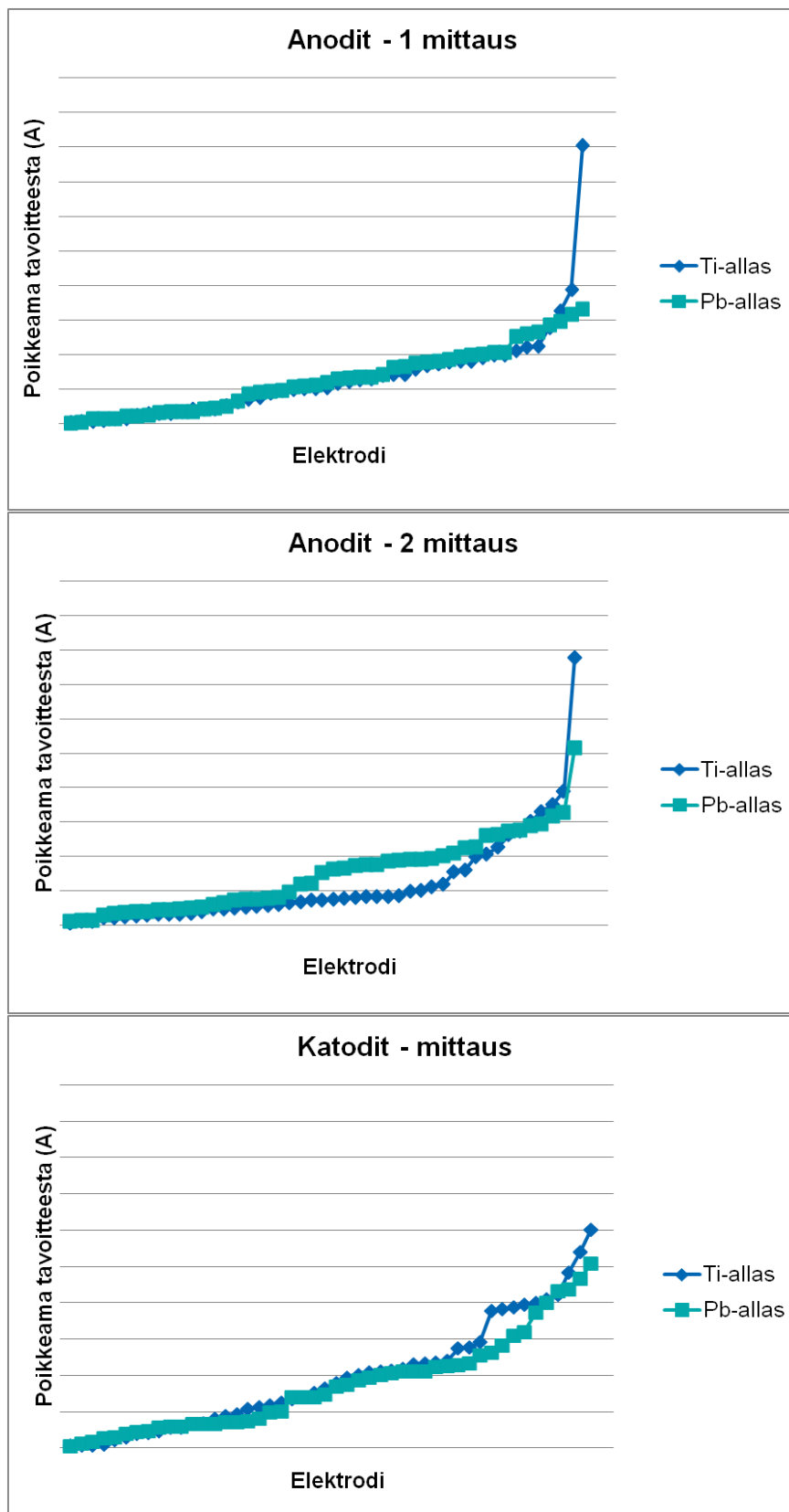
LIITE 6  
(4/4)

## 7.Koeajon titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit



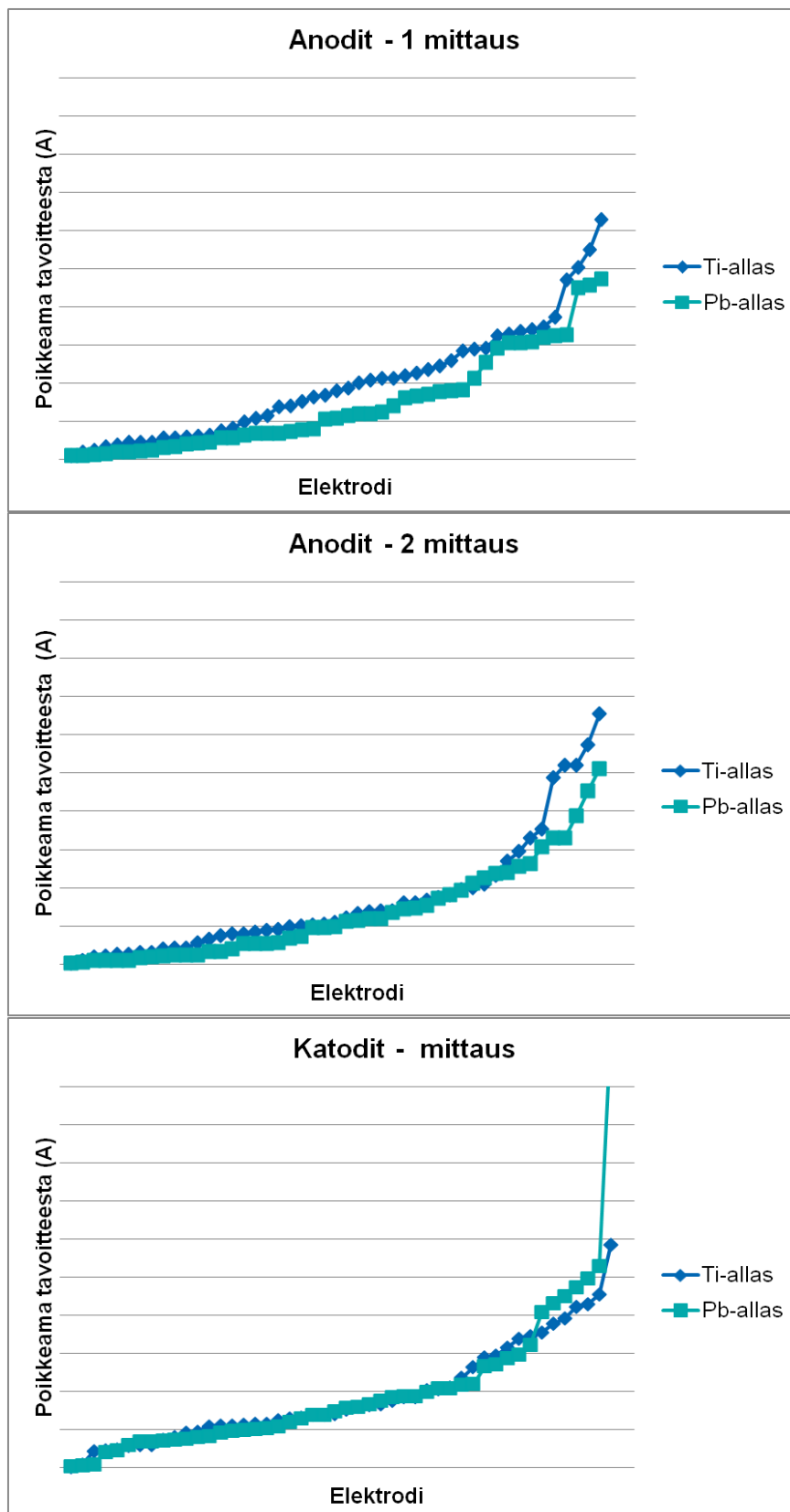
Kuva 39. Titaaniverkkoanodialtaassa tuotetut katodit 7.koeajossa

## LIITE 7



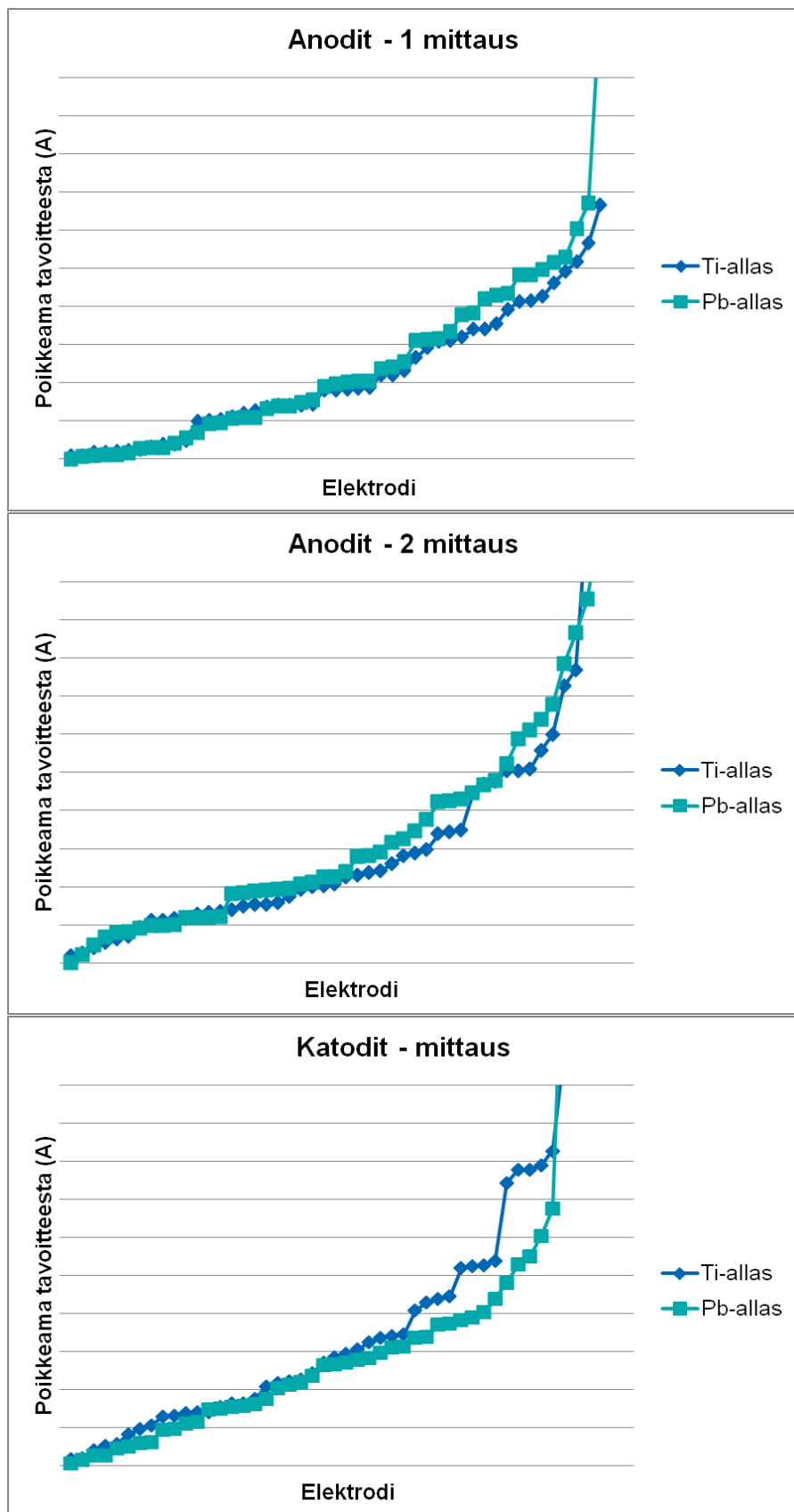
Kuva 40. Elektrodikohtaiset virrat ensimmäisessä nostossa

## LIITE 8



Kuva 41. Elektrodikohtaiset virrat 2.nostossa

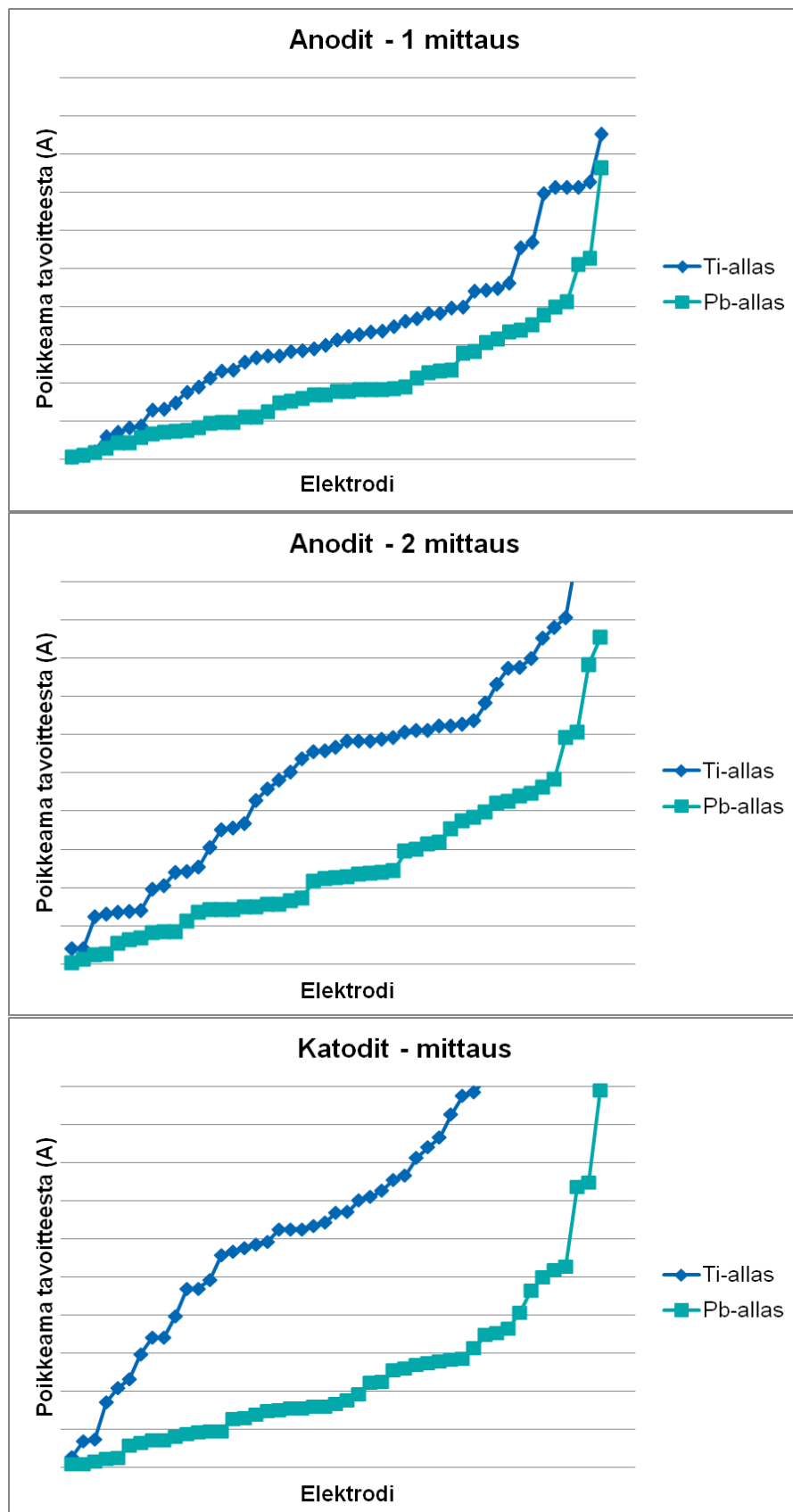
## LIITE 9



Kuva 42. Elektrodikohtaiset virrat 3.nostossa

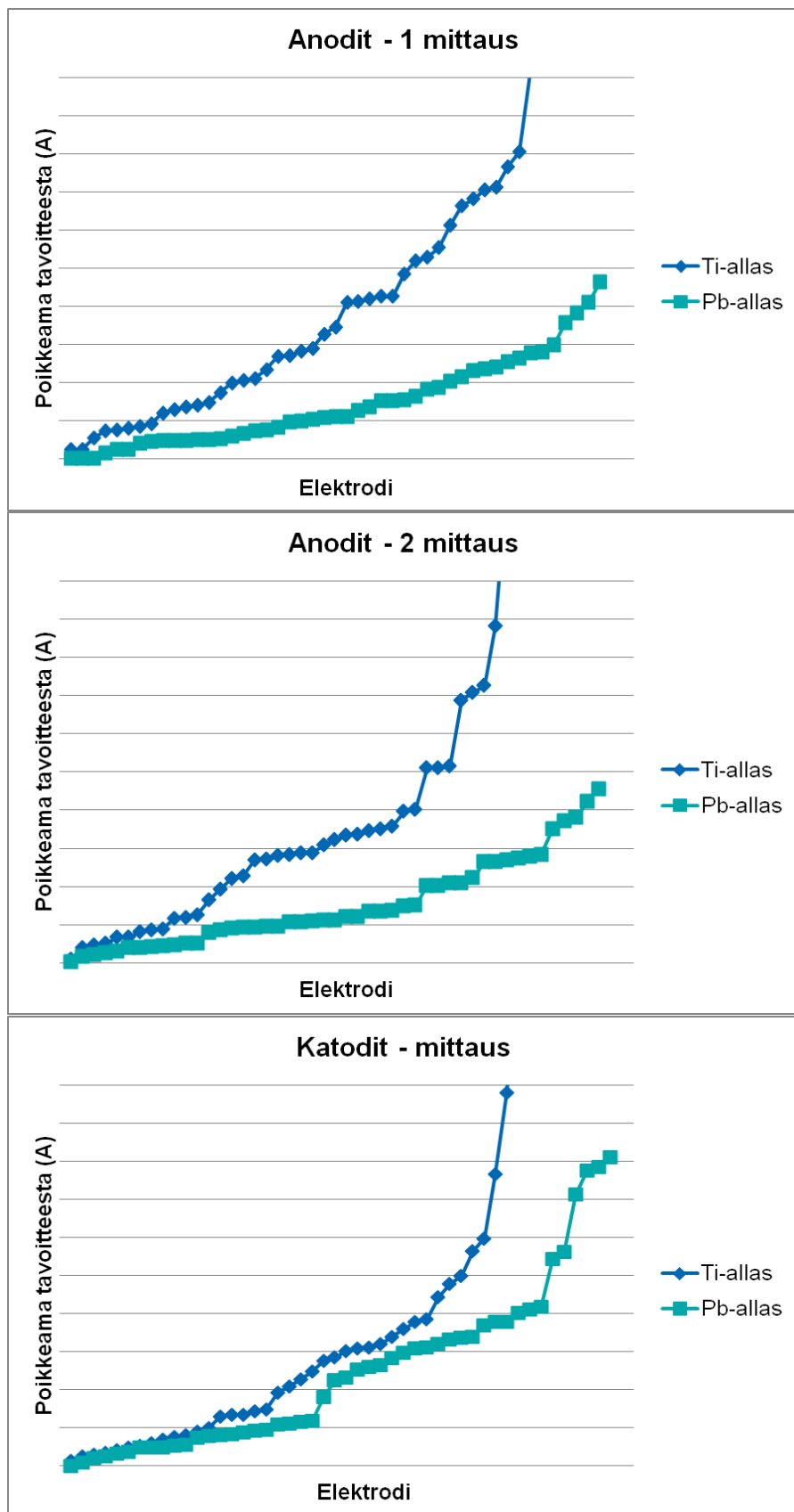


## LIITE10



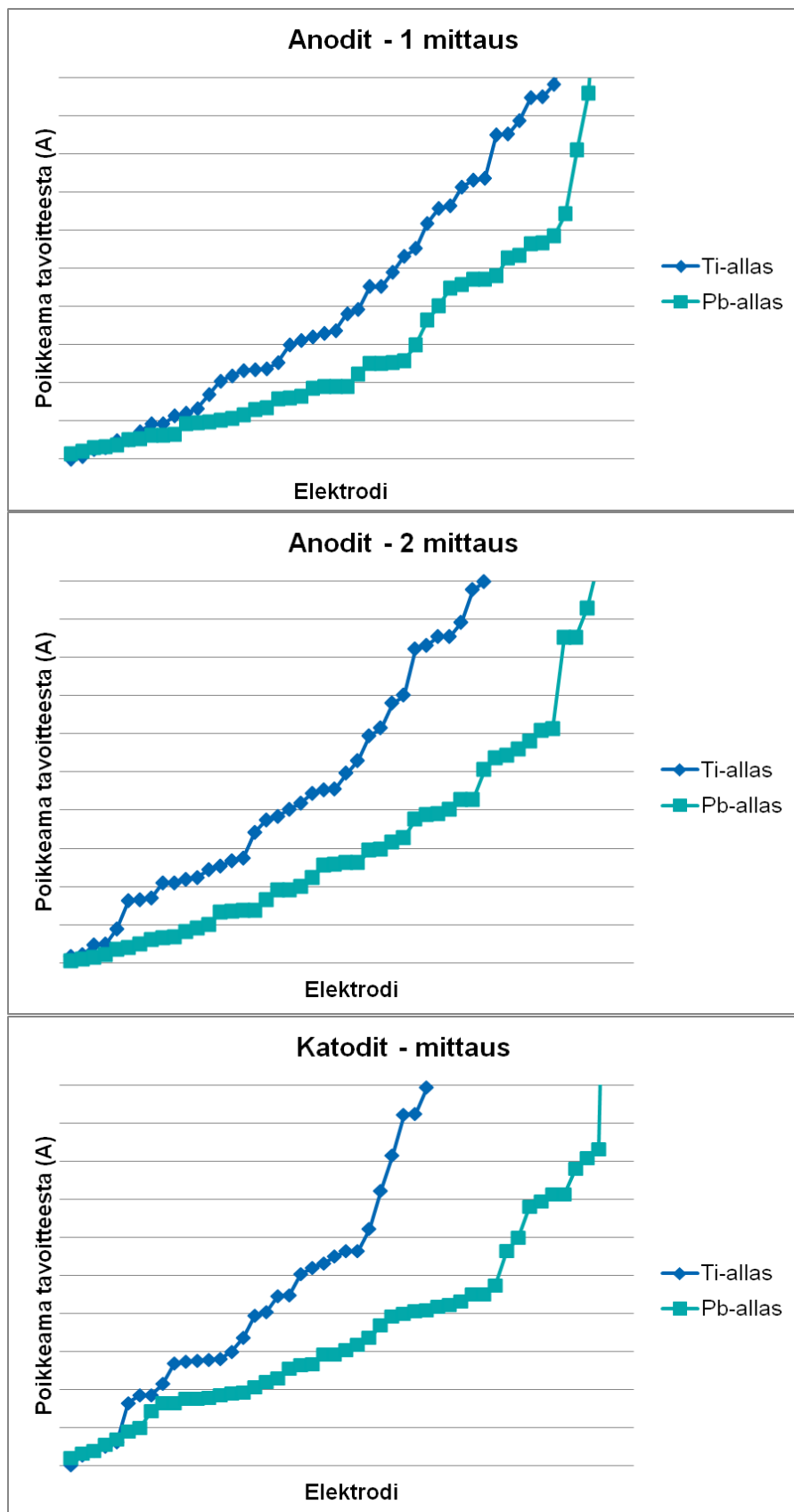
Kuva 43. Elektrodikohtaiset virrat 4.nostossa

## LIITE11



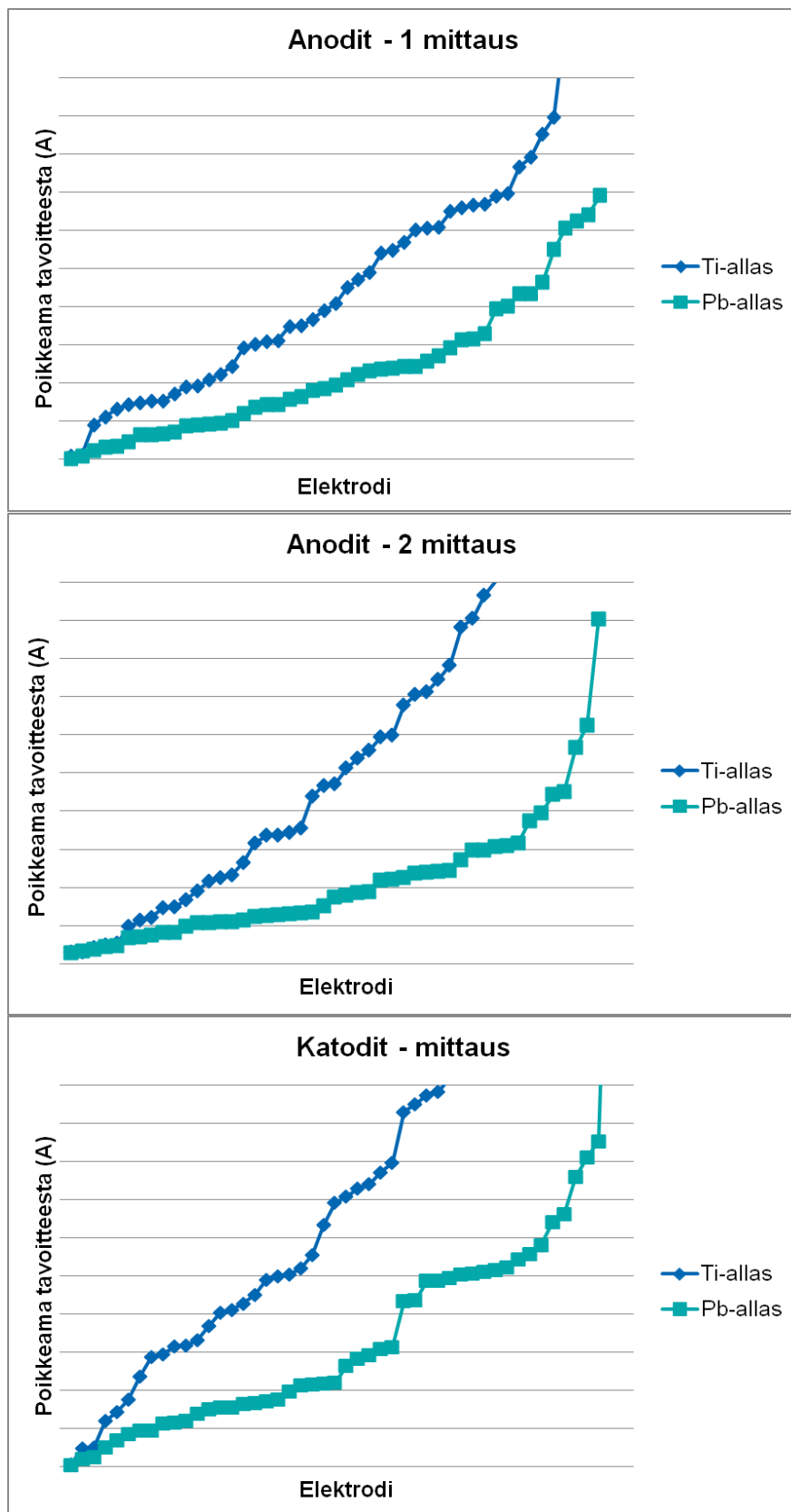
Kuva 44. Elektrodikohtaiset virrat 5.nostossa

## LIITE12



Kuva 45. Elektrodikohtaiset virrat 6.nostossa

## LIITE13



Kuva 46. Elektrodikohtaiset virrat 7.nostossa