

Iida Nyrjä

KATODIEN KORROOSIO NATRIUMKLORAATTITEHTAAN ALASAJOSSA

Diplomityö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: Heli Koivuluoto
Tarkastaja: Topi Mäntymäki
Helmikuu 2025

TIIVISTELMÄ

Iida Nyrjä: Katodien korroosio natriumkloraatitehtaan alasajossa
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikka
Helmikuu 2025

Tämä diplomityö käsittelee natriumkloraatitehtaan katodien korroosiota tehtaan alasajon seurauksena. Natriumkloraatia valmistetaan elektrolyysiprosessilla, jossa käytetään teräskatodeja. Tehtaan pysäytyksen myötä katodinen suojaus poistuu, jolloin katodit altistuvat hapettavalle elektrolyytille ja alkavat syöpyä. Katodien korroosio on haitallinen ominaisuus, sillä se lyhentää katodien käyttöikää, heikentää virtahyötysuhdetta ja kontaminoi elektrolyyttiä.

Työ suoritettiin Kemira Chemicals Oy:n Äetsän natriumkloraatitehtaalla. Työn tavoitteena oli selvittää tapa mitata alasajon seurauksena tapahtuvan katodien korroosion määrää teollisen kokoluokan laitoksessa. Tämän mittaustavan avulla pystyttäisi tutkimaan tarkemmin korroosioon vaikuttavia eri tekijöitä ja sitä kautta vähentämään tapahtuvaa korroosiota tulevaisuudessa.

Korroosioon vaikuttavia tekijöitä selvitettiin kirjallisuudesta. Merkittävimpiä näistä ovat elektrolyytin koostumus, prosessiolosuhteet ja alasajotavat. Erityisesti elektrolyytin natriumdikromaattipitoisuus vaikuttaa merkittävästi korroosion voimakkuuteen ja syntyneiden korroosiotuotteiden tyyppiin, mitkä taas vaikuttavat katodien hyötysuhteeseen. Korroosion vähentämiseksi tämän pitoisuuden tulee olla riittävän korkea.

Kokeellisessa osuudessa mitattiin elektrolyytin rautapitoisuutta alasajon jälkeen. Mittauksia suoritettiin kahdelta eri näytteenotto paikalta useissa näytesarjoissa edustavan mittaustavan löytämiseksi. Saaduissa tuloksissa oli paljon vaihtelua ja luotettavan mittaustavan löytäminen osoittautui paljon ennako-oletusta haastavammaksi. Tähän vaikutti ainakin kennojen pohjalle ajan myötä kertyvä rautasakka, joka vaikutti tuloksiin. Saatuja tuloksia ja havaintoja pystytään kuitenkin hyödyntämään tutkimuksen kohteena olevan natriumkloraatitehtaan katodien korroosion arvioinnissa. Tutkimuksen myötä määritettiin myös arvio yhden seisakin aikana irronneen raudan määrästä ja tehtiin useita hyödyllisiä havaintoja mahdollista jatkotutkimusta ajatellen. Sillä luotettavien tulosten saamiseksi, mittausten menetelmä vaatii lisää kehitystä.

Avainsanat: Natriumkloraatii, korroosio, katodi

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

ABSTRACT

Iida Nyrjä: Corrosion of cathodes during the shutdown of a sodium chlorate plant
Master's thesis
Tampere University
Materials Science and Engineering
February 2025

This master's thesis deals with the corrosion of cathodes during the shutdown of a sodium chlorate plant. Sodium chlorate is produced by an electrolysis process using steel cathodes. When the plant is shutdown, the cathodic protection is removed and cathodes are exposed to the oxidizing electrolyte and they start to corrode. Corrosion of cathodes is a harmful feature, as it shortens the service life of the cathodes, reduces the current efficiency and contaminates the electrolyte.

The work was carried out at Kemira Chemicals Oy's Äetsä sodium chlorate plant. The aim of the work was to find a way to measure the amount of cathode corrosion that occurs as a result of a shutdown in an industrial-sized plant. This measurement method would allow for a more detailed study of the various factors affecting corrosion and thereby reduce corrosion in the future.

The factors affecting corrosion were investigated from the literature. The most significant of these are the composition of the electrolyte, process conditions and shutdown methods. In particular, the sodium dichromate content of the electrolyte significantly affects the corrosion intensity and the type of corrosion products formed, which in turn affect the efficiency of the cathodes. To reduce corrosion, this concentration must be high enough.

In the experimental part, the iron content of the electrolyte was measured after shutdown. Measurements were carried out at two different sampling locations in several sample series in order to find a representative measurement method. There was a lot of variation in the results obtained and finding a reliable measurement method turned out to be much more challenging than initially assumed. This was at least partly due to the iron precipitate that accumulates on the bottom of the cells over time, which affected the results. However, the results and observations obtained can be used to assess the corrosion of the cathodes of the sodium chlorate plant under study. The study also determined an estimate of the amount of iron released during one shutdown and made several useful observations with a view to possible further research. Because in order to obtain reliable results, the measurement method requires further development.

Keywords: Sodium chlorate, corrosion, cathode

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin Originality Check service.

TEKOÄLYN KÄYTTÖ OPINNÄYTTEESSÄ

Opinnäytteessäni on käytetty tekoälysovelluksia:

- Ei
- Kyllä

Ilmoitukseni mukaan olen käyttänyt opinnäytteessäni tutkielmaprosessin aikana seuraavia tekoälysovelluksia:

Tekoälysovellusten nimet ja versiot: ChatGPT 3.5

Käyttötarkoitus: Tekoälyä on hyödynnetty työn kielen ja kieliopin tarkastuksessa koko työssä.

Olen tietoinen siitä, että olen täysin vastuussa koko opinnäytteeni sisällöstä, mukaan lukien osat, joissa on hyödynnetty tekoälyä, ja hyväksyn vastuun mahdollisista eettisten ohjeiden rikkomuksista.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Kemira Chemicals Oy:n Äetsän tehtaalla. Kiitos Kemira Chemicals Oy:lle mahdollisuudesta toteuttaa työ kloraattitehtaalla ja joustavuudesta niin työn aikataulun kuin toteutuksenkin suhteen.

Haluan kiittää ohjaajiani Heliä ja Topia työn ohjaamisesta sekä hyödyllisistä kommentista työn edetessä. Kiitos myös kloraattitehtaan porukalle avusta ja neuvoista, niin tämän työn kanssa kuin töissä muutenkin.

Tampereella, 11.2.2025

Iida Nyrjä

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. NATRIUMKLORAATIN VALMISTUS	2
2.1 Elektrolyysi	3
2.2 Natriumkloraatin muodostumiseen liittyvät reaktiot	4
2.3 Sivureaktiot elektrolyysin aikana	5
2.4 Elektrolyytin koostumus	6
2.5 Elektrolyysikemno.....	8
3. KORROOSIO.....	11
3.1 Korroosiomekanismit	11
3.2 Katodien korroosio ja sen aiheuttajat	16
3.2.1 Rauta	16
3.2.2 Hypokloriitti	18
3.2.3 Prosessiolosuhteet.....	20
3.2.4 Tehtaan alasajo	21
3.2.5 Happopesu	23
3.3 Katodien suojaus korroosiolta	23
3.3.1 Natriumdikromaatti.....	24
3.3.2 Polarisatio.....	26
3.4 Katodien korroosiotutkimus kirjallisuudessa.....	27
4. TUTKIMUSLAITTEISTO JA -MENETELMÄT	30
4.1 Mittausjärjestely	30
4.2 Näytteiden esikäsittely ja analysointi ICP-OES	31
5. KORROOSION MÄÄRÄN MITTAUS.....	35
5.1 Mittaus 1	35
5.2 Mittaus 2.....	36
5.3 Mittaus 3.....	38
5.4 Irronneen raudan määrä seisakin seurauksena	43
5.5 Virhetarkastelu.....	45
5.6 Tulosten analysointi.....	46
6. YHTEENVETO.....	51
LÄHTEET.....	53

LYHENTEET JA MERKINNÄT

C	hiili
Ca	kalsium
Ca(OCl) ₂	kalsiumhypokloriitti
Cl	kloori
Co	koboltti
Cu	kupari
e ⁻	elektroni
EDX	energiadispersiipinen röntgenspektroskopia
Fe	rauta
Fe(OH) ₂	rauta(II)hydroksidi
Fe ₂ O ₃	rauta(III)oksidi
HClO	alikloorihapoke
H	vety
H ₂ O	vesi
ICP-OES	induktiivisesti kytketty plasma optinen emissiospektroskopia
Mo	molybdeeni
Na	natrium
NaCl	natriumkloridi
NaClO	natriumhypokloriitti
NaClO ₃	natriumkloraaatti
NaClO ₄	natriumperkloraaatti
NaCr ₂ O ₇	natriumdikromaatti
Ni	nikkeli
O	happi
OH ⁻	hydroksidi-ioni
RuO ₂	ruteniumoksidi
SEM	pyyhkäisyelektronimikroskooppi
SO ₄ ²⁻	Sulfaatti
Ti	titaani
TiO ₂	titaanidioksidi
UHQ	erittäin korkea laatuinen
XRD	röntgendiffraktio
α-FeOOH	goetiitti
β-FeOOH	beetarautaoksihydroksidi
γ-FeOOH	lepidokrosiitti

1. JOHDANTO

Katodien korroosio on yleisesti tiedossa oleva haaste natriumkloraahteilla, mutta sen tarkempaa määrää ei ole juurikaan tutkittu puuttuvan mittausten takia. Tämän diplomityön tavoitteena on selvittää keino mitata teollisen kokoluokan natriumkloraahteissa tapahtuvan katodien korroosion määrää alasajon seurauksena. Luotettavan mittaustavan avulla pystyttäisi tutkimaan myös korroosioon vaikuttavia tekijöitä tarkemmin ja selvittämään keinoja sen vähentämiseksi. Natriumkloraahti on kemikaali, jota käytetään laajasti klooridioksidin valmistukseen sellun valkaisuprosesseja varten. Sen teollinen valmistus perustuu elektrolyysiin, jossa sähköenergia muodostaa merkittävän osan tuotantokustannuksista. Tämän takia prosessin tehokkuuden ja taloudellisuuden varmistaminen on tärkeää.

Elektrolyysikemien katodit ovat terästä, joten ne altistuvat korroosiolle aina tehtaan pysäytyksen yhteydessä. Tällöin sähkövirta katkeaa ja katodinen suojaus poistuu, jolloin katodit altistuvat hapettavalle elektrolyytille ja alkavat syöpyä. Katodien korroosio aiheuttaa merkittäviä haasteita, kuten vaikuttaa tehtaiden pysäytysmahdollisuuksiin, heikentää prosessin virtahyötysuhdetta, lyhentää katodien käyttöikää ja kontaminoi elektrolyyttiä.

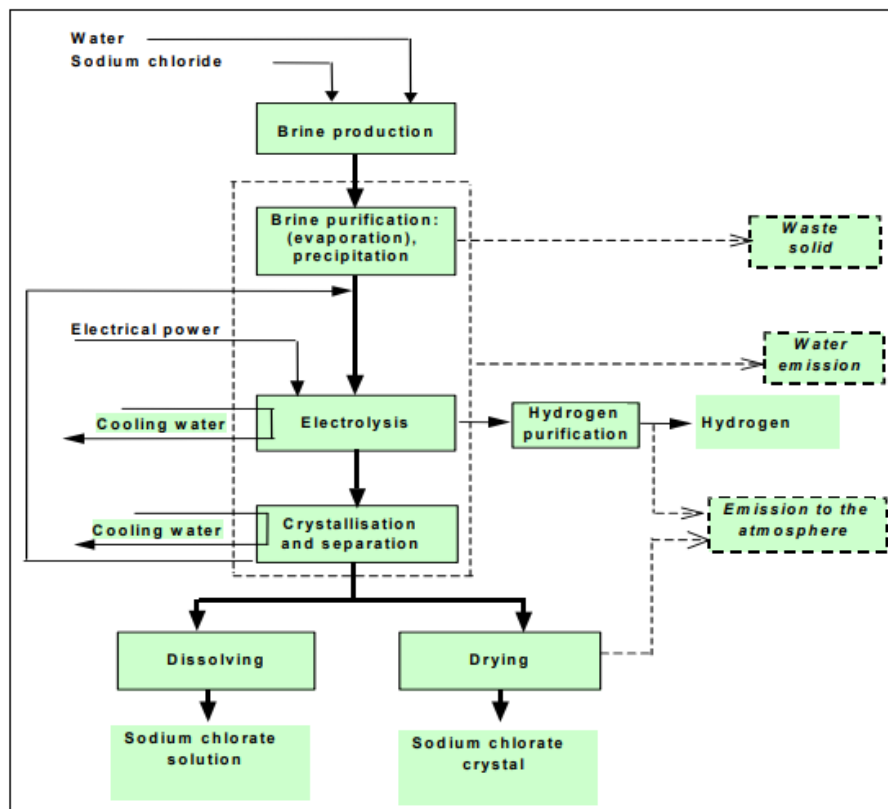
Tämä diplomityö on suoritettu Kemira Chemicals Oy:n Äetsän toimipisteellä. Tehtaalla valmistetaan natriumkloraahtin lisäksi myös hieno- ja vesikemikaaleja. Natriumkloraahtitehdas koostuu kahdesta erillisestä kloraahtilinjasta, joilla tuotetaan natriumkloraahtia noin 100 000 tonnia vuodessa. Työssä suoritettavat kokeelliset mittaukset on tehty näillä kahdella kloraahtitehtaalla.

Tutkimus pyrkii tarjoamaan syvällisemmän ymmärryksen alasajon seurauksena tapahtuvasta katodien korroosioista natriumkloraahteilla ja löytämään keinon sen mittaamiseksi. Työssä vastataan kahteen tutkimuskysymykseen. Ensimmäisenä kysymyksenä on: "Mitkä tekijät vaikuttavat katodien korroosioon?". Tähän kysymykseen vastataan kirjallisuudesta löytyneen tiedon perusteella. Toisena kysymyksenä on: "Miten katodien korroosiota voidaan mitata teollisen kokoluokan kloraahteilla?". Tähän kysymykseen pyritään vastaamaan tehtaalla suoritettujen mittausten perusteella, joiden avulla pyritään myös arvioimaan alasajon seurauksena tapahtuvan korroosion tarkempaa määrää.

2. NATRIUMKLORAATIN VALMISTUS

Natriumkloratti (NaClO_3) on valkoinen ja hajuton kiteinen aine, joka on lievästi hygroskooppista ja sillä on suolainen maku [1]. Sitä valmistetaan teollisesti elektrolyysin avulla. Pääasiassa sitä käytetään sellu- ja paperiteollisuudessa, jossa siitä valmistetaan klooridioksidia mekaanisen sellun valkaisuun. Natriumkloratin valmistus vaatii merkittävät määrät sähköenergiaa, jonka osuus tuotantokustannuksista onkin jopa 70 %. [2]

Raaka-aineina natriumkloratin valmistuksessa ovat suola (NaCl) ja vesi (H_2O). Suola voi olla joko meri-, vuori- tai vakuumisulaa. Tuotteena prosessissa syntyy natriumklorattia ja sivutuotteena vetyä (H_2). Kuvassa 1 on esitetty yleinen natriumkloratin prosessikaavio. Valmistusprosessi muodostuu kolmesta päävaiheesta, jotka ovat suolaliuoksen puhdistus, elektrolyysi ja kiteytys. Lisäksi prosessiin kuuluu myös muita vaiheita, kuten kuvasta havaittavat suolaliuoksen valmistus, vedyn puhdistus ja kuivaus. [3, s. 515]

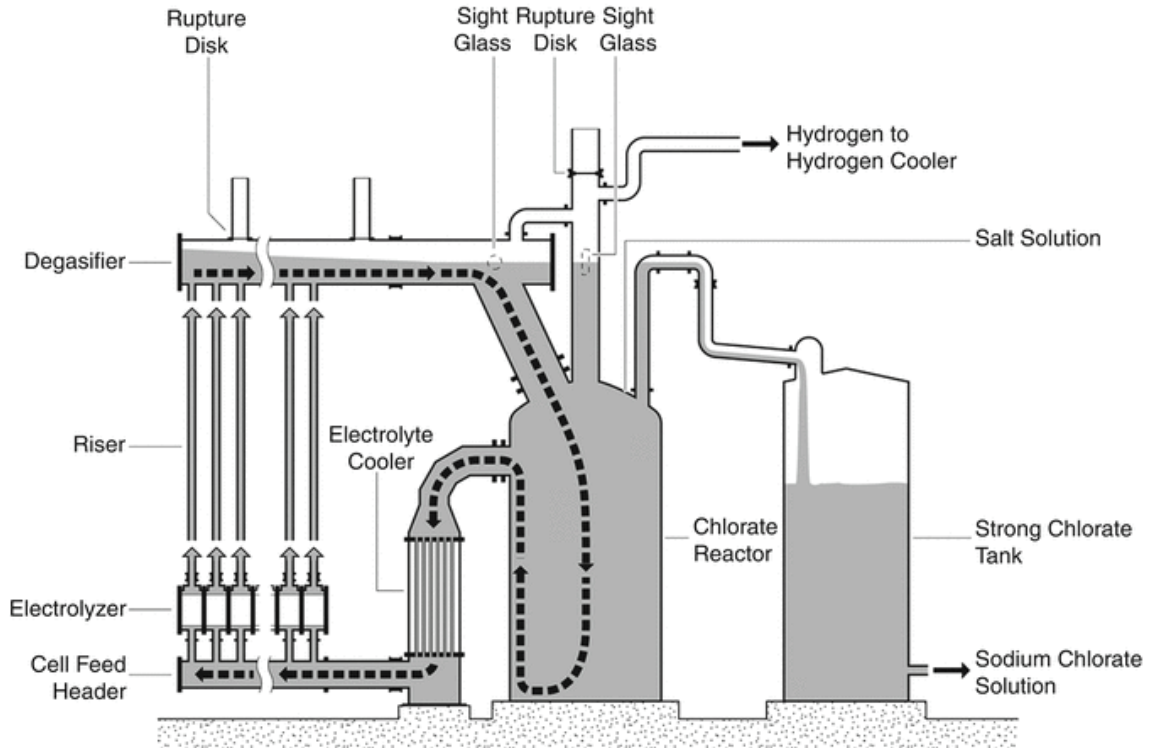


Kuva 1. Natriumkloratin valmistuksen prosessikaavio [3, s. 515]

Suolaliuos valmistetaan liuottamalla suola alkalisissa olosuhteissa veteen. Suolaliuoksesta poistetaan epäpuhtauksia, kuten kalsiumia (Ca) ja sulfaattia (SO_4^{2-}), saostamalla ja suodattamalla liuosta. Liuokseen lisätään apukemikaaleja kuten suolahappoa (HCl) ja natriumdikromaattia (NaCr_2O_7) elektrolyysiä varten. Liuos siirretään elektrolyysikennoihin, joissa siihen johdetaan sähkövirtaa, jotta sähkökemialliset reaktiot alkavat tapahtua. Natriumklooraatin muodostuminen on useiden reaktioiden summa, joten kemialliset reaktiot jatkuvat kennojen lisäksi myös reaktiosäiliössä. Reaktiosäiliöstä osa liuoksesta jatkaa kiteytykseen, jossa alipaineessa liuoksesta kiteytetään klooraattikiteitä. Muodostuneet kiteet pestään ja kuivataan tai liuotetaan uudelleen liuotetuksi klooraattiksi. [4]

2.1 Elektrolyysi

Elektrolyysi on tekniikka, joka ajaa normaalisti ei-spontaanit kemialliset reaktiot tapahtumaan tasavirran avulla. Prosessi vaatiikin toimiakseen paljon sähkövirtaa, joka syötetään elektrolyysikennoihin tasavirtana tasasuuntaajien virtakiskojen kautta. [5] Elektrolyytti on natriumkloridin ja natriumklooraatin vesiliuos, jota voidaan kutsua myös kennoliuokseksi. Se kiertää prosessissa reaktiosäiliön ja elektrolyysikennojen välillä. Reaktiosäiliöön syötetään jatkuvasti suolaliuosta ja emäliuosta samalla, kun osa elektrolyytistä poistuu ylivuotona varastosäiliöön ja siitä edelleen kiteytykseen. Elektrolyytin kierto syntyy kennoissa muodostuvan vedyn aiheuttamasta kaasun nosteesta, sillä muodostunut vety lähtee nousemaan nousuputkia pitkin vedynerotusputkiin. Siellä se erotetaan nestefaasista ja jatkaa edelleen vedyn jäähdtykseen ja pesuun. Muodostunutta vetyä voidaan käyttää edelleen esimerkiksi höyryn tuotantoon tai muiden prosessien raaka-aineena. Elektrolyytin kierrätystä voidaan myös lisätä pumpulla, sillä tehokas kierrätys on tarpeen, jotta ei-toivotut sivureaktiot eivät ehtisi tapahtua kennoissa ja syntyneet vetykaasu kuplat saadaan poistettua. [2] Niin klooraatin muodostukseen liittyviä reaktioita kuin ei-toivottuja sivureaktioita käydään läpi kappaleissa 2.2 ja 2.3. Elektrolyytin kierto on esitetty kuvassa 2.

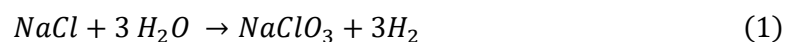


Kuva 2. Elektrolyytin kierto prosessissa [2]

Osa elektrolyysin aikana tapahtuvista reaktioista vapauttaa lämpöä, minkä takia elektrolyytti kiertää lämmönvaihtimen läpi, jotta ylimääräinen lämpö saadaan poistettua. Lämpötilan on pysyttävä alle 90 asteessa, sillä prosessin materiaalivalinnat, kuten anodipinnoite ei kestä korkeampia lämpötiloja. [2] Suolaliuoksen lisäksi reaktiosäiliöön syötetään jatkuvasti kiteyttimestä palaavaa emäliuosta. Emäliuos on alkalista, jolloin se nostaisi elektrolyytin pH:ta, jos prosessiin ei syötettäisi samaan aikaan myös suolahappoa. Prosessin pH onkin tärkeää pitää määrättyllä alueella, jotta liuoksessa tapahtuvat halutut kemialliset reaktiot ja prosessiin ei synny liikaa happea (O). Happi aiheuttaa räjähtävän seoksen vedyn kanssa jo pienillä pitoisuuksilla, minkä takia prosessin happipitoisuutta seurataan jatkuvasti.

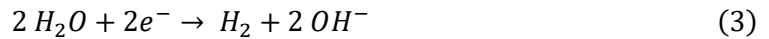
2.2 Natriumkloraaatin muodostumiseen liittyvät reaktiot

Natriumkloraaatin muodostuminen on useiden sähkökemiallisten ja kemiallisten reaktioiden tulos. Prosessi voidaan esittää bruttoreaktioyhtälöllä, jossa suola ja vesi reagoivat natriumkloraatiksi ja vedyksi seuraavan reaktioyhtälön (1) mukaisesti:

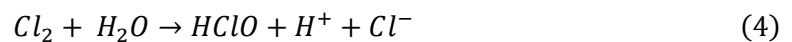


Todellisuudessa kokonaisreaktio on summa viidestä osareaktiosta. Näistä kaksi ensimmäistä reaktiota tapahtuvat elektrodeilla ja ovat heterogeenisiä elektroninsiirto reaktioita.

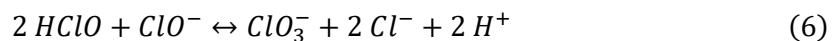
Nämä reaktiot ovat kloridin (Cl^-) hapettuminen klooriksi (Cl_2) anodilla (2) ja veden pelkistyminen vedyksi ja hydroksidi-ioneiksi (OH^-) katodilla (3). [6]



Katodireaktiossa muodostuva vety on kaasua, jonka kuplat saavat aikaan prosessissa kaasunostovaikutuksen. Tämä tehostaa lähtöaineiden massakuljetusta elektrodien pinnoille. [7] Hapetus-pelkistysreaktioiden jälkeen seuraa kolme homogeenistä kemiallista reaktiota. Anodilla muodostunut kloorikaasu liukenee välittömästi elektrolyyttiin ja hydrolysoituu sitten muodostaen alikloorihapoketta (HClO) reaktion 4 mukaisesti. [6]



Osa alikloorihapokkeesta dissosioituu hypokloriitiksi (NaClO) tasapainoreaktion (5) mukaan, minkä jälkeen klooraatti muodostuu disproportionaatioreaktiossa (6) alikloorihapokkeesta ja hypokloriitista [6].

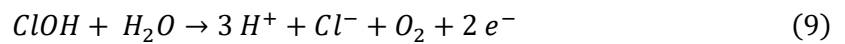
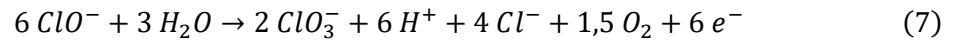


Klooraatin muodostumisreaktio (6) on suhteellisen hidas reaktio. Tämän takia elektrolyysi kiertoon tarvitaan reaktiosäiliö, jossa on tarpeeksi pitkä viipymä aika, jotta klooraatti ehtii muodostua. Reaktion nopeus on suurimmillaan pH:ssa, jossa alikloorihapokkeen ja hypokloriitin välinen suhde on 2:1. Prosessin optimaalisen pH:n valintaan vaikuttaa kuitenkin muitakin tekijöitä, kuten kloorin vapautuminen reaktion (4) seurauksena ja alikloorihapokkeen runsaampi hajoaminen reaktion (5) mukaan. [7] Reaktio on myös vahvasti lämpötilariippuvainen [8]. Edellä mainittujen reaktioiden lisäksi niin elektrodeilla kuin elektrolyytissä tapahtuu sivureaktioita, jotka eivät ole toivottuja klooraatin muodostumisen kannalta [9].

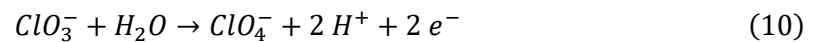
2.3 Sivureaktiot elektrolyysin aikana

Täydellisessä prosessissa kennoissa syntyvä kaasu olisi 100 prosenttisesti vetyä, mutta todellisuudessa sekä elektrodeilla että liuoksessa tapahtuu lukuisia ei-toivottuja sivureaktioita. Lisäksi klooria vapautuu kaasun mukana kennoista. [6] Merkittävin sivutuote prosessissa on happi, joka vaikuttaa niin sähkön kulutukseen kuin prosessiturvallisuuteen, sillä hapen ja vedyn seos on räjähtävä jo pienillä pitoisuuksilla. Happea voi muo-

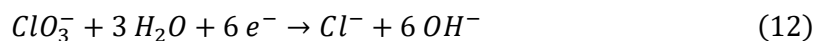
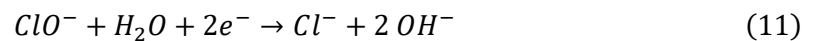
dostua useampien eri reaktioiden seurauksena ja lähes kaikki anodilla tapahtuvat sivureaktiot tuottavatkin happea. Tällaisia reaktioita ovat hypokloriitin, alikloorihapokkeen ja veden pelkistyminen (7,8 ja 9). [8]



Anodilla tapahtuu myös jatkuvasti klooraatin hapettumista perklooraatiksi (NaClO_4), joka tapahtuu reaktion 10 mukaisesti. Tässä reaktiossa ei muodostu happea. [4] Reaktio etenee erittäin hitaasti ja on riippuvainen anodin selektiivisyydestä. Kun anodi ikääntyy, sen selektiivisyys kloorin hapettumiselle laskee, mikä saa aikaan happi- ja perklooraattipitoisuuden nousun kennoissa. Vaikka perklooraattia muodostuu vain pieniä määriä, se ei häviä elektrolyytistä ja voi ajan kanssa kerääntyä prosessiin isommiksi pitoisuuksiksi, mikä heikentää tehokkuutta. [8]



Koska elektrolyysikenno on jakamaton pääsevät anodilla muodostuneet tuotteet kulkeutumaan katodille ja toisinpäin. [7] Tämä mahdollistaa kaksi katodilla tapahtuvaa ei-toivotua sivureaktiota, jotka myös aiheuttavat merkittävän menetyksen katodin virrantehokkuuteen. Nämä reaktiot ovat hypokloriitin pelkistyminen (11) ja klooraatin pelkistyminen (12). Näiden reaktioiden estämiseksi elektrolyyttiin lisätään natriumdikromaattia, jota käsitellään tarkemmin kappaleessa 3.3.1. [8]



Jos elektrolyytti ei sisältäisi natriumdikromaattia, on hypokloriitin pelkistysreaktio silti massakuljetus rajoitettu katodeilla suuremmilla virrantiheyksillä. [10] Klooraatin pelkistyminen on taas merkittävästi riippuvainen katodimateriaalista, sillä raudassa sitä tapahtuu voimakkaasti toisin kuin materiaaleissa kuten koboltti (Co), nikkeli (Ni), molybdeeni (Mo), titaani (Ti) ja hiili (C). [7]

2.4 Elektrolyytin koostumus

Elektrolyytin koostumus on tärkeässä roolissa optimaalisen tuotannon saavuttamiseksi, sillä jo pienillä muutoksilla on vaikutusta prosessin toimintaan. Elektrolyytti sisältää tyypillisesti natriumklooraattia, natriumkloridia, natriumdikromaattia ja natriumhypokloriittia,

joiden määrät on esitetty taulukossa 1. Lisäksi prosessissa kiertää pieniä määriä epäpuhtauksia, kuten rautaa (Fe) ja sulfaattia. [6]

Taulukko 1. Elektrolyytin tyypillinen koostumus [2]

NaCl	100-120 g/l
NaClO ₃	500-600 g/l
Na ₂ Cr ₂ O ₇	1-6 g/l
NaClO	1-4 g/l
pH	6,0-6,5
Lämpötila	70-85

Tarpeeksi korkea klooraattipitoisuus (500-600 g/l) elektrolyytissä on välttämätön, jotta klooraatin erottaminen muusta liuoksesta onnistuu kiteyttämällä. Kiteytyksessä liuoksesta haihdutetaan vettä alipaineen ja lämmön avulla, jolloin liuoksesta tulee ylikylläistä klooraatin suhteen ja se alkaa kiteytyä. Samasta syystä kloridipitoisuus ei saa olla liian korkea, sillä muuten kloridi voi alkaa kiteytyä mukaan tuotteeseen, mikä on ei-toivottu tilanne natriumklooraatin laatuvaatimusten kannalta. Natriumklooraatin liukoisuus on voimakkaasti riippuvaista lämpötilasta verrattuna suolan liukoisuuteen. Liukoisuuskäyrät huomioimalla tietyssä lämpötilassa ja operoimalla niiden mukaan, saadaan suolan kiteytyminen pääosin estettyä. [5] Kloridipitoisuus on siksi tyypillisesti välillä 100-120 g/l, sillä pitoisuus ei saa olla liian alhainenkaan, jotta anodit toimivat suunnitellusti. [8]

Prosessin lämpötila on tyypillisesti välillä 70-85 °C, sillä matalampi tai korkeampi lämpötila johtaisi alhaisempaan tehokkuuteen. Tämä johtuu hapen muodostumisen lisääntymisestä ei-toivottujen sivureaktioiden myötä. Korkeammassa lämpötilassa niin klooraatinmuodostumisreaktion kuin happea muodostavien sivureaktioiden nopeus kasvaisi. Matalamassa lämpötilassa klooraatin muodostumisreaktion nopeus hidastuisi, mikä johtaisi hypokloriitin ja alikloorihapokkeen konsentraatioiden kasvuun elektrolyytissä ja niiden aiheuttamaan hapen muodostukseen. [7]

Elektrolyytin pH pidetään prosessissa tyypillisesti välillä 6-6,5, jotta klooraatin muodostumisreaktio tapahtuu mahdollisimman nopeasti. Natriumdikromaatin lisääminen elektrolyttiin parantaa kykyä pitää pH vakaana halutulla alueella. Tämä johtuu kromin puskurointi ominaisuuksista lähellä pH:ta 6. [2] Todellisuudessa pH ei ole kaikkialla elektrolyytissä saman suuruinen, sillä elektrodien pinnoilla pH on kaukana neutraalista. Anodilla pH on hapen kloorin hydrolyysissä vapautuvien protonien takia ja katodilla taas emäksinen, sillä vedyn muodostumisreaktio nostaa pH:ta. Happaman anodipinnan etu on sen ominaisuus suosia kloridin hapettumista ja estää näin hapen muodostumista anodilla ei-

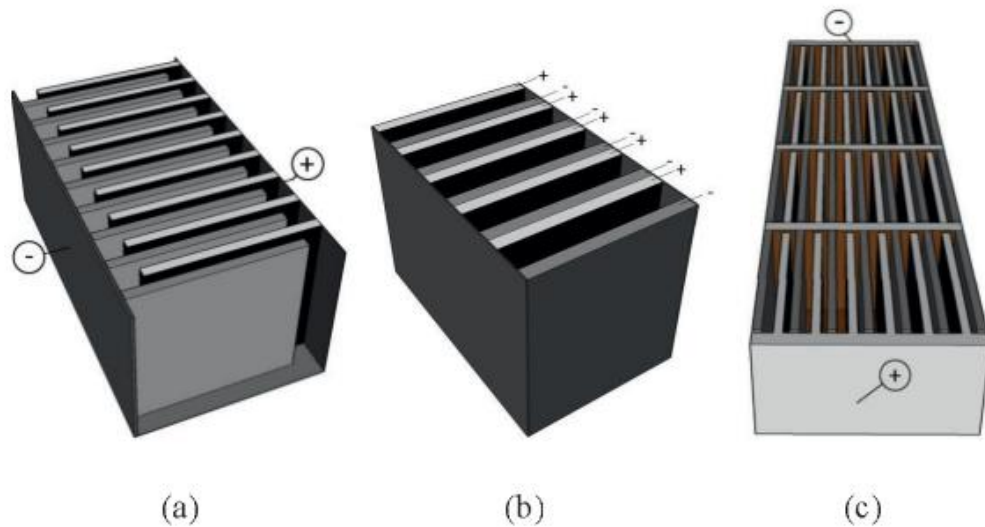
toivottujen sivureaktioiden kautta. Vaihtoehtoisesti koko elektrolyytin pH:ta voitaisiin laskea, mutta se hidastaisi klooraatinmuodostumisreaktiota ja estäisi kloorikaasun liukenemista elektrolyyttiin. Lisäksi elektrodien pintojen väliseen pH eroon vaikuttaa virrantiheys, sillä korkea virrantiheys kasvattaa elektrodien välisiä pH-gradientteja. [7]

Elektrolyytissä on natriumdikromaattia 1-6 g/l. Suhteellisen pienestä pitoisuudestaan huolimatta dikromaatti on hyvin tärkeä osa prosessia. Kaikki kaupalliset natriumklooraatin valmistusprosessit vaativat kromia apukemikaaliksi [2]. Natriumdikromaatti vaikuttaa moniin tekijöihin prosessissa, joista tärkeimmät ovat katodien korroosiosuojaus, elektrolyytin pH:n bufferointi, katodien selektiivisyyden parantaminen ja korkeamman hyötysuhteen mahdollistaminen. Haasteena natriumdikromaatin käytössä on sen suuri myrkyllisyys, ja aine onkin REACH lupamenettelyn alainen kemikaali. [11]

2.5 Elektrolyysikkenno

Sähkökemialliset reaktiot klooraatin muodostumiseksi tapahtuvat elektrolyysikkennoissa, joissa natriumkloridi hapettuu anodilla ja vesi pelkistyy katodilla. Käytetystä teknologiasta ja tehtaan kapasiteetista riippuen elektrolyysilaitteiden ja kennorivien määrä vaihtelee. Kennot kytketään sähköisesti sarjaan. Samaan sarjaan kytketään suuri joukko kennoja n. 50 – 100 kappaletta, jotta saavutetaan kohtuullinen kokonaisjännite tasasuuntauksen kustannusten kannalta. [2]

Prosessin elektrolyysikennot ovat jakamattomia, eli niin anodi kuin katodi jakavat saman elektrolyytin. Tämä tarkoittaa, että elektrodien välissä ei ole membraania tai muuta seinämää erottamassa muodostuneita tuotteita toisistaan tai anodille ja katodille ei ole omaa allasta, kuten tyypillisemmässä jaetussa elektrolyysikennossa on. [12] Elektrodit sijoitetaan niin sanottuun ”kennolaatikkoon”, joka voi olla suorakaiteen tai lieriön mallinen. Kennotyyppjä on olemassa kolmea erilaista perustuen elektrodien asetteluun kennoissa. Nämä tyypit ovat monopolaarinen, bipolaarinen ja multimonopolaarinen kenno, mitkä on esitetty kuvassa 3. [2]



Kuva 3. Erilaiset kennotyypit, a) monopolaarinen, b) bipolaarinen ja c) multi-monopolaarinen [9]

Monopolaaristen kennojen etu on yksinkertaisuus, sillä niiden valmistus on suhteellisen helppoa. Tällaisissa kennoissa sama elektrodi on kaikkialta joko anodi tai katodi. Monopolaariset kennot voidaan valmistaa metallista, yleensä teräksestä tai titaanista, sillä niiden kennojännite on varsin alhainen. Tämä johtuu siitä, että kokonaisjännite on yhden yksikkökennon jännitteen suuruinen eli noin 3 V. Etuna matalassa jännitteessä on pienempi riski hajavirtojen syntymiseen. Käytetty virta taas on suuri ja riippuvainen elektrodien kokonaispinta-alasta. [2]

Bipolaarisissa kennoissa virta on huomattavasti pienempi, sillä se vastaa yhtä yksikkökennoa (2-3 kA/m² elektrodipinta-alaa). Kennojen kokonaisjännite on suurempi, sillä se on riippuvainen elektrodiparien lukumäärästä toisin kuin monopolaarisilla kennoilla. Suurempi jännite asettaa rajoitteita kennon valmistuksessa käytettäviin materiaaleihin, minkä takia bipolaariset kennot valmistetaan joko muovimateriaaleista tai hyvin eristetyistä metalliosista. Etuna bipolaarisissa kennoissa on suurempi kapasiteetti elektrolysaattoria kohti ja pienempi elektrodien virtajohtojen määrä. Nimensä mukaisesti kennojen välielektrodit ovat bipolaarisia eli toiselta puolelta anodeja ja toiselta katodeja. Tämä järjestely mahdollistaa korkean jännitteen pienestä tilasta huolimatta. [2]

Kolmas kennotyyppi eli multimonopolaarinen pyrkii yhdistämään kahden muun kennotyyppin hyvät puolet. Näissä kennoissa on väliseinälevyt, jotka ovat usein compound levyä. Levyn toiselle puolelle hitsataan anodit ja toiselle katodit. [9] Tässä työssä suoritettut mittaukset ja koeajot on tehty käyttäen monopolaarisia kennoja.

Anodimateriaalina käytetään DSA anodeja, eli mittapitäviä anodeja. Ne ovat pinnoitettua titaania, tyypillisesti pinnoite on tehty 30 %:sti rutenium- (RuO_2) ja 70%:sti titaanidioksidista (TiO_2). [8] Anodit on suunniteltu nimenomaan klooraatti prosessiin sopiviksi, ja niiden selektiivisyys onkin paljon aiemmin käytettyjä grafiittielektrodeja parempi. DSA anodeilla on lisäksi matala yli potentiaali kloorin hapettumiselle, mikä on eduksi prosessissa. [13]

Katodi materiaalina käytetään pääosin terästä, mutta jotkin tehtaat käyttävät myös titaania. Teräksen etu on sen edullisuus. Teräskatodeilla on kuitenkin DSA anodeihin verrattuna hyvin korkea yli potentiaali elektrodeilla tapahtuvaa reaktiota kohtaan. Potentiaalinalentamiseksi tilalle on yritetty kehittää aktiivista katodia, siinä toistaiseksi onnistumatta. [7] Haasteena katodimateriaalin valinnassa on elektrolyytin syövyttävyys. Tehtaan käytössä teräskatodit ovat suojassa korroosiolta katodisen suojauksen takia, mutta alkavat ruostua heti kun virta katoaa kennoista. Tämä lyhentää katodien käyttöikää. Hyvänä puoleena teräksen korroosiossa on katodin pinnan jatkuva uusiutuminen, mikä poistaa epäpuhtauksia ja kasvattaa aktiivista pinta-alaa. Teräskatodi ei ole selektiivinen pelkästään vedyn muodostukselle, minkä takia elektrolyyttiin lisätään natriumdikromaattia. Kromi muodostaa katodin pinnalle ohuen kalvon, joka estää ei-toivottujen reaktioiden, kuten hypokloriitin pelkistymisen, tapahtumista katodilla. [8]

3. KORROOSIO

Korroosio tarkoittaa materiaalin syöpymistä ympäristön vaikutuksesta. Siinä vahingoitettava materiaali reagoi ympäröivän aineen, kuten kaasun, nesteen tai kiinteän aineen, kanssa joko kemiallisesti tai sähkökemiallisesti. Ruostuminen on esimerkki raudan tai rautapohjaisten seosten korroosiosta, jossa korroosiotuotteena muodostuu pääosin vesipitoisia rautaoksideja eli ruostetta. [14, s. 1]

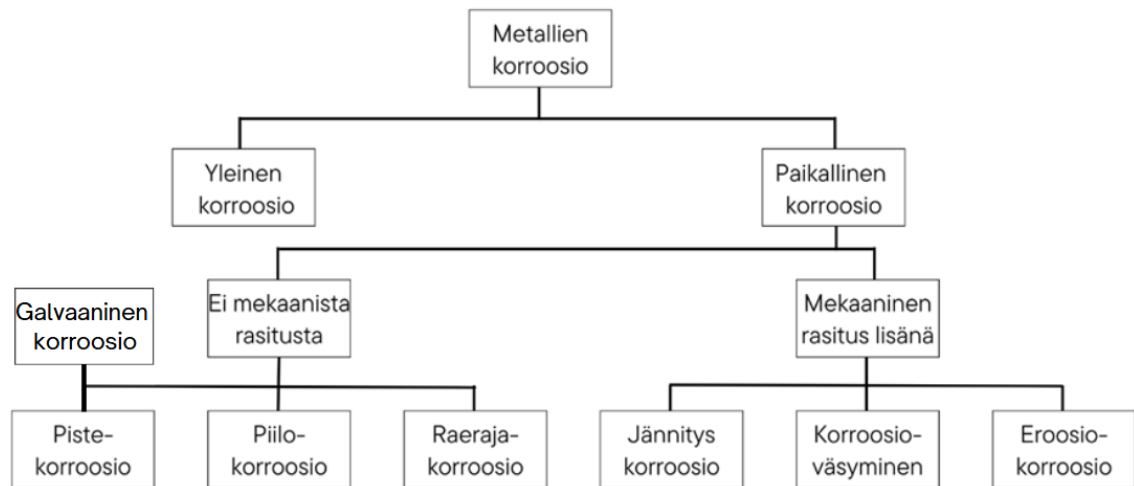
Metallien korroosio voidaan karkeasti jakaa kolmeen eri ryhmään. Nämä ryhmät ovat metallin suora liukeneminen, korkeanlämpötilan korroosio ja sähkökemiallinen korroosio [15, s. 89]. Tässä työssä käsitellään sähkökemiallista eli niin sanottua ”märkää” korroosiota, joka on metallien pääasiallinen korroosion muoto. Nimi märkäkorroosio tulee ympäristön mukaan eli metallien syöpyminen tapahtuu, kun ne ovat kosketuksissa nestemäisen ympäristön kanssa. Tämä johtuu siitä, että metalli pyrkii liukenemaan ympäröivään liukseen positiivisina ioneina, jolloin metallin pintaan jää ylimääräisiä elektroneja. Metallin pintaan ei ole mahdollista muodostua spontaanisti kovin suurta varausta, joten elektroneja täytyy kuluttaa samaan tahtiin. Tämä tapahtuu pelkistymisreaktioiden kautta, joissa liuoksen positiiviset ionit (vesiliuoksessa usein H^+) reagoivat ylimääräelektronien kanssa sitoen ne itseensä. [15, s. 89] Varautuneet ionit siirtyvät elektrolyyttiliuoksessa, jonka voivat muodostaa veden kanssa niin suolat, emäkset ja hapot [16, s. 109].

Sähkökemiallisessa korroosiossa metallin pintaan syntyy siis kahta erilaista aluetta, anodi- ja katodialueita. Näiden alueiden muodostuminen metallipinnalle tapahtuu elektroninsiirto- ja ioninmuodostusprosessien kautta. Tähän voivat vaikuttaa useat eri tekijät, kuten pinnan heterogeenisuus ja muutokset ympäröivissä olosuhteissa. [18] Anodikohdassa tapahtuu materiaalin varsinainen tuhoutuminen, kun positiivisten metalli-ionien muodostuminen ja siirtyminen elektrolyyttiin tapahtuu hapettumalla. Jäljelle jääneet elektronit taas siirtyvät katodikohtaan, jossa tapahtuu niiden pelkistyminen. [17, s. 1] Sähkökemiallinen korroosio voi tapahtua useiden eri mekanismien kautta, mitkä käydään läpi luvussa 3.1.

3.1 Korroosiomekanismit

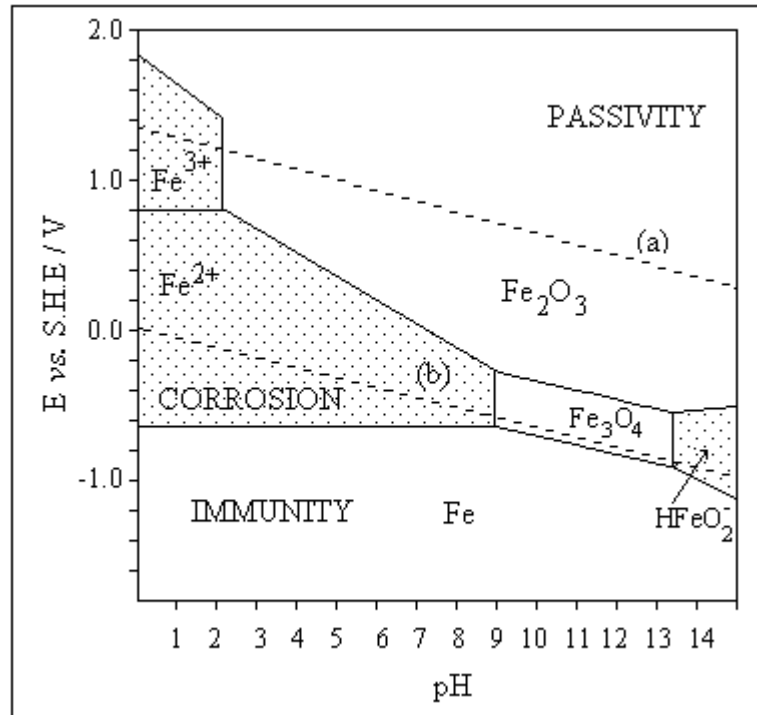
Sähkökemiallinen korroosio voidaan jakaa seitsemään eri muotoon, sen syntymekanismien perusteella. Nämä muodot ovat yleinen korroosio, paikallinen korroosio, raeraja-

korroosio, valikoiva korroosio, galvaaninen korroosio, mekaanisen rasituksen aiheuttama korroosio ja jännityksen sekä korroosion yhteisvaikutus [19]. Kuvassa 4 on jaoteltu korroosion eri muodot syntymekanismien perusteella mukailien Kyröläinen ym. Jaotellussa on huomioitu korroosion paikallisuus sekä mahdolliset mekaaniset rasitukset, joilla voi olla vaikutusta myös korroosion etenemisnopeuteen. Syntymekanismiin vaikuttaa aina myös kemialliset ja lämpötilasta johtuvat ympäristötekijät, joiden lisänä voi olla niin mekaanisia kuin muitakin tekijöitä. Tämän takia selkeä rajan veto jonkin vaurion syyille ei ole aina mahdollista. [16, s. 112]



Kuva 4. Korroosiotyyppien jaottelu syntymekanismien mukaan [20]

Yleinen korroosio on ainoa korroosiomekanismi, jossa metallin pinta liukenee kauttaaltaan. Yleisen korroosion tarkasteluun käytetään Pourbaix-diagrammia, jolla havainnollistetaan tietyssä liuoksessa ne alueet, joissa korroosiota tapahtuu. Diagrammista nähdään metallin stabiilit faasit vesiliuoksessa potentiaalin ja pH:n funktiona. Liuoksessa tapahtuvat reaktiot jakautuvat kolmeen eri ryhmään, jotka ovat immuuni-, aktiivi- ja passiivialueet. Immuunialueella metalli ei reagoi mitenkään, vaan käyttäytyy jalosti. Aktiivialueella metalli syöpyy. Passiivialueella metallin pinnalle syntyy oksidikerros, joka estää korroosion. Yleisessä korroosiossa metalli on siis aktiivitasossa. Pourbaix-diagrammi kertoo reaktion suunnan sekä syntyvät korroosiotuotteet, mutta ei korroosionopeutta. [16, ss. 110–113] Pourbaix-diagrammi on esitetty kuvassa 5.



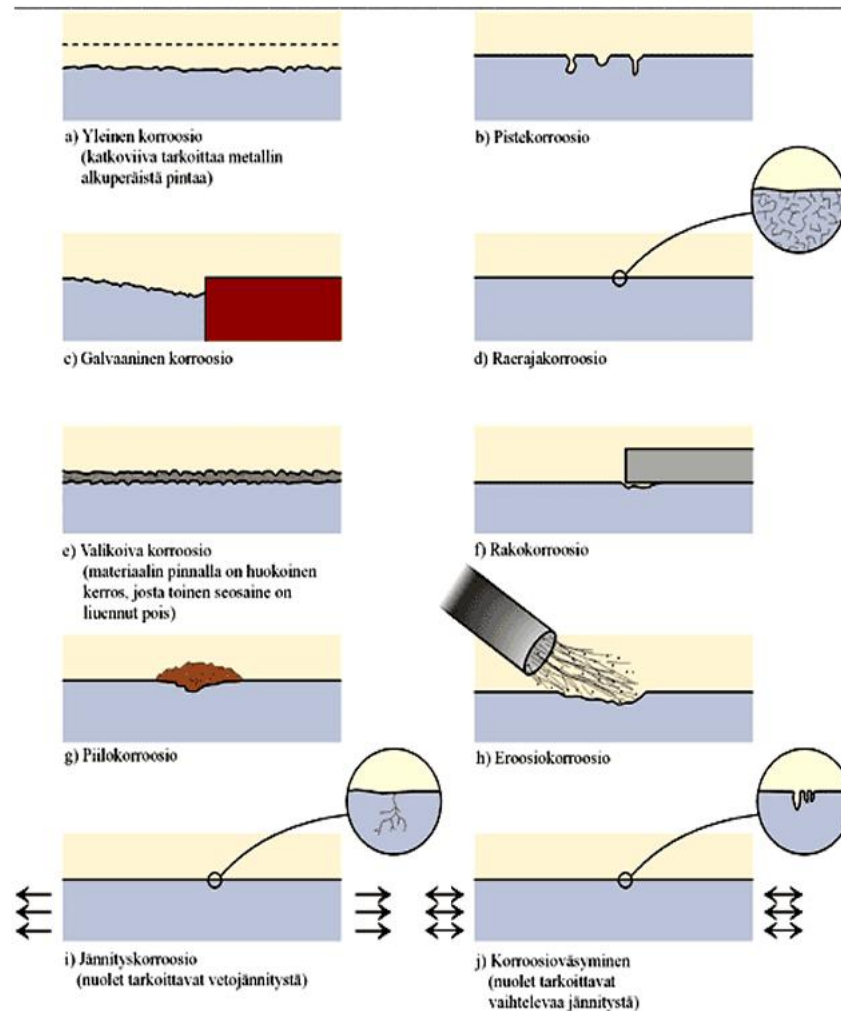
Kuva 5. Raudan Pourdaix-diagrammi vedessä 25 asteessa, jossa (a) hapen kehitysviiva ja (b) vedyn kehitysviiva [21]

Paikallisen korroosion muotoja ovat piste- ja rakokorroosio. Niitä tapahtuu erityisesti metalleille, joiden pinta on pääosin passiivitilassa. Tällöin metallin pinnalla on oksidikerros suojaamassa korroosiolta. Jos tähän kerrokseen syntyy reikä, muuttuu metalli aktiiviseksi, mikä mahdollistaa korroosion tällä alueella. Altistavia tekijöitä pistekorrosiolle ovat metallin pinnassa olevat epätasaisuudet ja virheet, sillä ne häiritsevät pinnan passivoitumista. Rakokorroosion mekanismit ovat yhtäläiset pistekorrosion kanssa, mutta se tapahtuu tyypillisesti erilaisissa liitoksissa, joihin passivoitumista estävän hapen pääsy on hankalaa. Rakokorroosio käynnistyy tyypillisesti pistekorrosiota herkemmin, sillä raossa aineensiirto on vaikeampaa. [16, ss. 113–114]

Raerajakorroosio voi aiheutua metallien käsittelyn, kuten hitsauksen tai lämpökäsittelyn, myötä raerajoille kertyneistä yhdisteistä, jotka heikentävät korroosionkestävyyttä [22]. Rajoille voi esimerkiksi diffundoitua atomeja tai syntyä erkaumia, jotka käynnistävät korroosion. Merkityksellisin raerajakorroosion muoto on teräksen herkistyminen, jossa esimerkiksi lämpökäsittelyn seurauksena raerajoille muodostuu runsaasti kromia sitovia kromikarbideja. Tällöin rajojen läheisyyteen syntyy kromiköyhiä alueita, jotka alkavat syöpyä. [16, s. 114]

Valikoivassa korroosiossa jokin metalliseoksen aine tai rakenneosia liukenee muita nopeammin aiheuttaen reikiä täynnä olevan rakenteen. Liukeneva aine on muita epäjaloppi, jolloin sen liukeneminen on mahdollista tietyissä olosuhteissa. Valikoiva korroosio

aiheuttaa seoksen mekaanisten ominaisuuksien merkittävän heikkenemisen, jopa rakenteen täydellinen tuhoutuminen on mahdollista. [19, s. 110] Eri korroosiomekanismien tapahtumista havainnollistaa kuva 6.



Kuva 6. Havainnekuva eri korroosiotyyppien tapahtumisesta [23]

Galvaanisessa korroosiossa kaksi erilaista metallia on samassa elektrolyytissä sähköisessä kontaktissa toisiinsa. Sähköä johtavan elektrolyytin kautta metallit muodostavat sähkökemiallisen parin, jossa alhaisemman elektrodipotentiaalinsa omaava eli epäjalompi metalli toimii anodina ja jalompi katodina. [16, s. 118] Anodi syöpyy, jolloin siinä tapahtuu hapettuminen eli elektronien luovutus. Katodilla tapahtuu pelkistyminen eli elektronien vastaanottaminen. Näiden reaktioiden myötä katodin syöpyminen loppuu käytännössä täysin nopeuttaen samalla anodin syöpymistä. [22] Metallien sähkökemiallisen jännitesarjan avulla voidaan arvioida galvaanisen parin syöpyiskäyttäytymistä. Mitä kauempana sarjassa parin metallit ovat toisistaan sitä todennäköisempää on galvaanisen parin muodostuminen ja korroosion nopeuden kasvu. Lisäksi metallien pinta-alojen suhteella

ja elektrolyytin luonteella sekä johtavuudella on vaikutus korroosionopeuden kiihtyvyyteen. Jos anodin pinta-ala on selkeästi pienempi katodiin verrattuna, kasvaa korroosionopeus merkittävästi. Elektrolyytin sähkönjohtavuuden ollessa suuri syöpyy anodi tasaisesti koko pinnaltaan, jolloin materiaalihäviöt kasvavat suuriksi. Johtavuuden ollessa alhainen korroosio keskittyy ainoastaan metallien rajapinnan ympäristöön. [19, ss. 92–94]

Erosio, kavitaatio ja hiertymiskorroosio ovat pintaan kohdistuvan mekaanisen rasituksen aiheuttamaa syöpymistä. Näistä kaksi ensimmäistä aiheutuu nesteen virtauksen vaikutuksista. Eroosikorroosiota tapahtuu esimerkiksi putkissa, joissa virtaa nestettä. Nesteen virratessa nopeammin on putkeen kohdistuva kuluminen myös voimakkaampaa. Käytännössä eroosio keskittyy kohtiin, joissa virtaus ylittää kriittisen virtausnopeuden syntyneiden pyörteiden seurauksena. Tällaisia kohtia ovat putkien mutkat, haarat sekä suuaukot. Kavitaatio on eroosion kaltaista, sillä sekin aiheutuu pyörteisestä nestevirtauksesta. Näihin pyörteisiin syntyy kaasukuplia, jotka aiheuttavat luhistuessaan voimakkaita paineiskuja putkistoon. Hyvin voimakkaat paineaallot voivat mekaanisesti vaurioittaa metallinpinnan, jolloin korroosio mahdollistuu. Hiertymiskorroosio taas tapahtuu kahden pinnan välillä, jotka on puristettu toisiaan vasten. Jos pinnat pääsevät liikkumaan hieman värähtelyn seurauksena, voivat profiilihuiput hitsautua yhteen ja murtua. Korroosiotuotteet eivät pääse poistumaan pintojen välistä liikkeen ollessa hyvin pieni, jolloin ne jäävät pintojen väliin tuhoamaan liukuominaisuuksia. Tyypillisesti hiertymäkorroosiota esiintyy pinnoilla, joita ei ole alun perin tarkoitettu liikkuviksi toisiaan vasten. [16, ss. 119–120]

Jännitysten ja korroosion yhteisvaikutuksesta aiheutuvat sekä jännityskorroosio että korroosioväsyminen. Molemmissa tapauksissa tämä yhteisvaikutus aiheuttaa materiaalin murtumisen, mutta niiden osuudet vaurion synnyssä vaihtelevat. Jännityskorroosiossa sekä vetojännitykset että korroosio saavat aikaan ohuista murtumista koostuvan murtumakimpun, joka etenee suurella nopeudella metalliseinämän läpi. Jotta jännityskorroosio lähtee liikkeelle, pitää tietty rajajännitys ylittyä. Rajajännityksen suuruus vaihtelee, mutta on tietyissä tapauksissa vain 10 prosenttia materiaalin myötörajasta. [16, ss. 114–115] Jännityskorroosion havaitseminen on varsin hankalaa, minkä takia se huomataan yleensä vasta seurausten, kuten säiliö tai putkisto vuodon ilmestyessä näkyviin [20, s. 148]. Korroosioväsyminen tarkoittaa vaihtokuorman aiheuttamaa murtuman etenemistä, mitä korroosio on nopeuttanut. Se ilmenee esimerkiksi väsymismurtuman etenemisnopeuden kasvuna ja väsymisrajan katoamisena. [16, s. 117]

3.2 Katodien korrosio ja sen aiheuttajat

Katodimateriaalina käytetään pääosin terästä, minkä takia se on materiaali, johon tässä työssä keskitytään. Katodeissa tapahtuva korrosio on näin ollen raudan korroosiota. Korroosion synty edellyttää kolmen tekijän toteutumista. Ensiksi tarvitaan sähköjohtava liuos eli elektrolyytti, joka on tässä tapauksessa läsnä elektrolyysikenoissa jatkuvasti. Toiseksi tarvitaan potentiaalieroja metallin pinnassa, joita syntyy tyypillisesti varsin helposti johtuen metallien epähomogeenisuudesta. Tämän takia pinnan ominaisuudet vaihtelevat eri kohdissa. Kolmanneksi niin katodi- kuin anodikohdissa tapahtuvien reaktioiden täytyy päästä etenemään. [17, ss. 2–3] Klooraattitehtaan käydessä tämä kolmas tekijä on estetty katodeja suojaavalla potentiaalilla ja katodien pinnalle muodostuvalla kromikalvolla, mitkä estävät korroosioon johtavien reaktioiden tapahtumista [24]. Prosessin pysähtyessä menettävät katodit suojaavan potentiaalinsa, kun virta sammutetaan. Myös kromikalvo alkaa hapettua pysäytyksen seurauksena, mikä mahdollistaa korroosion aiheutumisen. [9, s. 14]

Katodien korroosioon vaikuttavat merkittävästi useat eri tekijät. Näihin kuuluvat elektrolyytin koostumus, prosessiolosuhteet ja tehtaan alarajomäärät sekä -tavat. Katodeissa tapahtuvan korroosion määrä ei siis ole vakio, vaan riippuvainen useista eri tekijöistä, joita käsitellään seuraavissa kappaleissa.

Katodien korrosio ei ole kuitenkaan pelkästään negatiivinen asia. Se mahdollistaa pinnan uusiutumisen, sillä saostumat voivat irrota katodien pinnasta korroosion myötä. Pinnan uusiutumista voidaan myös tehostaa happopesuilla, jotka irrottavat niin ruostetta kuin erilaisia saostumia katodien pinnasta. [25]

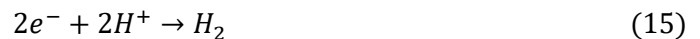
3.2.1 Rauta

Rauta on yleisimpien teräskatodien pääkomponentti. Se on alkuaine, joka kuuluu siirtymämetalleihin ja sijaitsee ryhmänsä alkuaineista sähkökemiallisen jännitesarjan keskivaiheilla. Happea sisältävässä ympäristössä raudan pintaan muodostuu suojaava oksidikerros. Sen suojaava vaikutus korroosiota vastaan on kuitenkin tyypillisesti varsin lievä. [16, s. 110] Klooraattiprosessin käynnin aikana katodeihin muodostuu hapettunut pinta, joka koostuu rauta(II)hydroksidista ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). Tämä tapahtuu riippumatta siitä, onko kyseessä uusi vai vanha katodi. Uusiin katodeihin tämä pinta muodostuu raudan hapettuessa veden vaikutuksesta. Vanhojen katodien syöpynyt pinta sitä vastoin pelkistyy prosessin aikana muodostaen $\text{Fe}(\text{OH})_2$. [4]

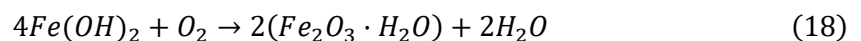
Rautaa kertyy elektrolyysikennoihin ja elektrolyyttiin pääasiassa katodien korroosion myötä. Katodeilla tapahtuva korroosio on siis raudan korroosiota, jossa muodostuu ruostetta. Puhtaan raudan korroosio vesiliuoksessa koostuu kolmesta vaiheesta. Ensimmäisenä tapahtuu raudan anodinen liukeneminen aktiivialueella happipitoisessa liuoksessa tai kosteassa ilmassa. Tässä anodireaktiossa muodostuu Fe^{2+} -ioneita, kun Fe-atomit hapettuvat ja liukenevat veteen reaktion 13 mukaisesti. [16, s. 110]



Toisena tapahtuvat katodireaktiot. Hydroksidi-ionit muodostuvat, kun vesi ja siihen liuenut happi pelkistyvät reagoidessaan raudan luovuttamien elektronien kanssa reaktion 14 mukaisesti. Lisäksi raudan luovuttamat elektronit voivat reagoida vedessä olevien happojen tai rautaa jalompien metalli-ionien, kuten kuparin (Cu), kanssa reaktioiden 15 ja 16 mukaisesti. Nämä reaktiot vauhdittavat entisestään korroosion tapahtumista. [16, s. 110]



Viimeisenä tapahtuu ruosteen muodostuminen, kun toisessa vaiheessa syntyneet hydroksidi-ionit reagoivat rautaionien kanssa muodostaen rautahydroksidia. Rautahydroksidi puolestaan reagoi veteen liunneen hapen kanssa, jolloin muodostuu hydratoitunutta rautaoksidia eli ruostetta. Ruosteen syntyminen on esitetty reaktioissa 17 ja 18. [16, s. 111]



Tarkemmin nimenomaan klooraattiprosessissa käytettyjen teräskatodien korroosiota on tutkinut muun muassa Kristoffer Hedensted. Hänen tutkimustensa perusteella katodien korroosio on hyvin riippuvaista käytetyistä prosessiolosuhteista. Katodien korroosiomekanismin hän esittää etenevän seuraavasti: Ensiksi $(Fe(OH)_2)$ hapettuu hypoklooriitin vaikutuksesta vihreäksi ruosteeksi (GR). Muodostunut vihreä ruoste voi edelleen hapettua, jolloin syntyy sen hapettunut muoto eli exGR-Fe(III). Lopuksi Fe(III) voi muuntaa vielä goetiittiksi (α -FeOOH) tai lepidokrosiittiksi (γ -FeOOH) riippuen olosuhteista. [4] Vihreä ruoste on yleisnimi Fe(II)- ja Fe(III)hydroksisuoloille. Tyypillisesti ne jaetaan kahteen ryhmään vihreä ruoste 1 (GR1) ja vihreä ruoste 2 (GR2). Muodostuneen vihreän ruosteen tyyppi on riippuvainen käytettävänä olevasta vastaionista. Toisessa tyypissä (GR1) se on tasomainen anioni, kuten kloridi tai karbonaatti ja toisessa (GR2) se on

kolmiulotteinen anioni, kuten sulfaatti. [26] Elektrolyytin koostumus siis vaikuttaa syntyvän vihreän ruosteen tyyppiin.

Aina kun tasasuuntaajat kytketään pois päältä eli kloraatitehdas pysäytetään, katoaa katodien suojaava potentiaali, mikä mahdollistaa korroosion aiheutumisen. Tällöin katodeista irtoaa korroosion seurauksena rautaa, mikä kuluttaa katodien pintaa ja lyhentää niiden käyttöikää. Muodostuneet metallipartikkelit kertyvät kennoihin ja elektrolyyttiin eli kontaminoivat niitä, mikä voi aiheuttaa oikosulkuja kapeissa elektrodiväleissä. [25] Korrosio vaikuttaa myös prosessin tehokkuuteen. Epäpuhtauksien poistamiseksi kennoihin suoritetaan happopesu, jonka säännöllisyys riippuu kennoihin muodostuvien epäpuhtauksien määrästä. [27]

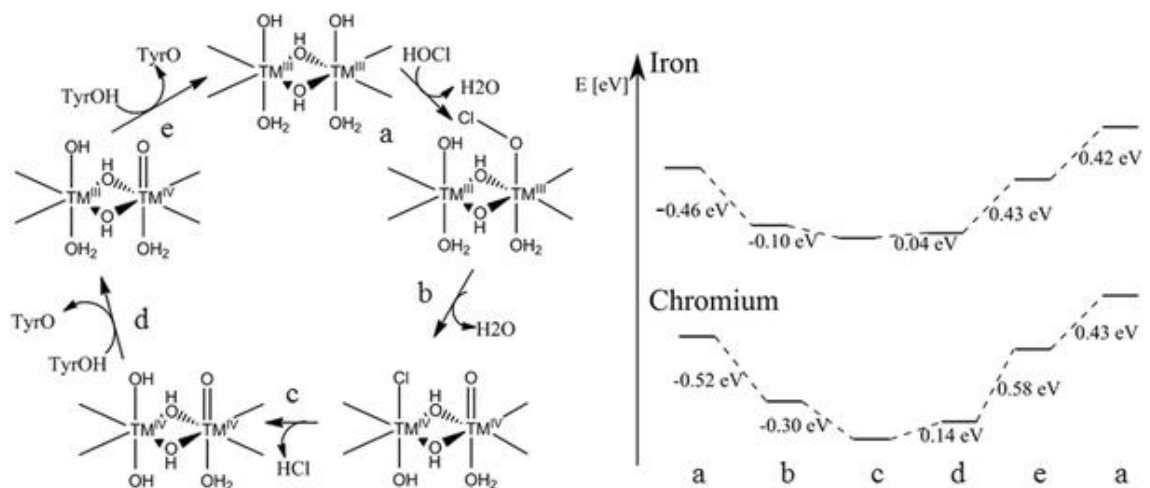
Korroosiolla ja siitä muodostuneilla tuotteilla on vaikutusta prosessin virtahyötysuhteeseen. Erityisesti tehtaan käynnistyksen yhteydessä syöpyneiden katodien on huomattu aiheuttavan korkeaa ylipotentiaalia vedyn kehitysreaktiolle verrattuna syöpymättömiin katodeihin. Ajan kanssa virtahyötysuhde palaa takaisin samalle tasolle kuin ennen alasaajoa, mutta tässä voi kestää jopa useita vuorokausia. [4] Tähän vaikuttaa muodostuneiden korroosiotuotteiden tyyppi. Katodien, joihin on muodostunut goetiittia lepidokrosiitin sijaan on havaittu omaavan paremman suorituskyvyn ja palaavan nopeammin takaisin normaaliin virtahyötysuhteeseen ylös ajon jälkeen. Tämän uskotaan johtuvan α -FeOOH:n kyvystä pelkistyä nopeammin. [28] Muodostuvan korroosiotuotteen tyyppi on riippuvainen prosessiolosuhteista, vaikka selkeän korrelaation löytäminen näiden välille vaatisi lisää tutkimuksia. Kuitenkin elektrolyytin korkean sulfaattipitoisuuden on havaittu edistävän γ -FeOOH muodostumista. Hedenstedin tutkimuksissa elektrolyytin sulfaattipitoisuuden ollessa vähintään 20 g/l oli γ -FeOOH vallitseva korroosiotuote, kun taas sulfaattipitoisuuden laskiessa vallitseva tyyppi oli α -FeOOH. [4]

3.2.2 Hypokloriitti

Hypokloriitti on kemiallinen yhdiste, joka koostuu hapen ja kloorin muodostamasta ionista (OCl^-) ja vastaionista, joka on tässä tapauksessa natrium (Na). Toinen yleinen hypokloriitti on kalsiumhypokloriitti ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$). Hypokloriitit ovat emäksiä, mutta toimivat silti voimakkaina hapettimina ja ovatkin voimakkaimpia hapettimia kaikista kloorioksidanio-neista. Hypokloriitit ovat yleensä epästabiileja aineita ja muuttuvat epävakaammiksi korkeissa lämpötiloissa. Natriumhypokloriittia esiintyy vain liuksissa. Hypokloriitti-ioni aiheuttaa voimakasta korroosiota ruostumattomille teräksille. Erityisesti se aiheuttaa pistetai rakokorroosiota huoneenlämmössä ja korkeammissa lämpötiloissa jännityskorroosio halkeilua. [29]

Hypokloriitti on klooraatin muodostumisreaktion välituote, joten sitä muodostuu jatkuvasti elektrolyysikierrrossa. Haitallisen hypokloriitista tekee sen aiheuttamat sivureaktiot, erityisesti katodilla tapahtuva hypokloriitin pelkistyminen, joka johtaa merkittäviin energiahäviöihin [30]. Energiahäviöiden estämiseksi elektrolyyytiin lisätään natriumdikromaattia, joka estää hypokloriitin pelkistymistä muodostamalla suojaavan kalvon katodin pinnalle. Mekanismin kalvon kyvyllä estää hypokloriitin pelkistymistä ei tunneta täysin, mutta sen uskotaan perustuvan niin happo-emäs- ja puolijohdeominaisuuksiin kuin katalyytin palautumiskykyyn, joka ei ole mahdollista kromille veden pelkistymispotentiaalissa. [9, s. 57] Erityisen haitallista hypokloriitti on tehtaan pysäytyksen yhteydessä, jolloin virta katkaistaan ja katodeita suojaava kalvo alkaa hapettua.

Hypokloriitin pelkistymismekanismi etenee ensin kolmen puhtaasti kemiallisen vaiheen kautta. Nämä vaiheet ovat hypokloriitin absorptio, jakautuminen ja suolahapon vapautuminen. Tätä seuraa katalyytin sähkökemiallinen palautuminen, joka tapahtuu viiden vaiheen kautta. Reaktiosykli on esitetty kuvassa 7 vasemmalla. Oikealla on esitetty hypokloriitin pelkistymiseen tarvittavat reaktioenergiat siirtymämetallioksidoilla. [30]



Kuva 7. Hypokloriitin pelkistymisen reaktiosykli esitetty kuvassa vasemmalla ja reaktioenergiat oikealla [30]

Mekanismin perusteella voidaan osoittaa, ettei hypokloriitin pelkistymisessä havaitut erot ole riippuvaisia aktiivisesta kohdasta, sillä sama reaktiosykli on energeettisesti toteutettavissa niin raudalla kuin kromilla. [30] Kromin muodostaman suojaavan kalvon tehokkuus perustuu siis muihin tekijöihin.

Hypokloriitilla on vaikutus myös prosessin virtahyötysuhteeseen, sillä tutkimusten mukaan prosessin tehokkuus heikkenee hypokloriitin ollessa läsnä tehtaan seisakin aikana. Tämä johtuu siitä, että niin suojaava kromikalvo kuin teräskin hapettuvat hypokloriitin vaikutuksesta seisakin aikana. Tällöin muodostuu suurempi määrä rautaoksideoita, jotka

tehostavat klooraatin pelkistymistä, mikä on prosessin kannalta ei-toivottu reaktio. Jos elektrolyytti ei sisällä hypokloriittia alasajon ja seisakin aikana virtahyötysuhde jopa paranee, sillä kromikalvo mahdollisesti kasvaa Kromi(VI):n pelkistyessä Kromi(III):ksi samalla kun rauta hapettuu. [25] Korroosion vähentämiseksi elektrolyytin hypokloriittipitoisuuden tulisi siis olla mahdollisimman alhainen alasajon aikana.

3.2.3 Prosessiolosuhteet

Prosessiolosuhteilla on vaikutus niin katodeilla tapahtuvan korroosion määrään kuin muodostuvien korroosiotuotteiden laatuun. Jo pienilläkin olosuhteiden muutoksilla voi olla merkittäviä vaikutuksia. Prosessiolosuhteisiin vaikuttavat lukuisat eri tekijät ja korroosion kannalta merkittävimpiä niistä ovat elektrolyytin koostumus ja operointiparametrit.

Eryteisesti vaikutusta katodien korroosioon on lämpötilalla ja dikromaatin sekä sulfaatin pitoisuudella elektrolyytissä, mutta myös muilla elektrolyytin epäpuhtauksilla kuten kalsium- ja magnesiumioneilla voi olla vaikutusta. Dikromaattipitoisuudella on vaikutusta syntyvän korroosion määrään, sillä mitä vähemmän elektrolyytissä on dikromaattia sitä enemmän korroosiota on havaittu tapahtuvan. Dikromaattipitoisuuden ollessa nollassa tutkimuksissa on havaittu hyvinkin voimakasta korroosiota. Tämä selittyy katodien pinnalle muodostuvan suojaavan kromikalvon puuttumisella, jonka muodostuminen vaatii riittävän dikromaattipitoisuuden elektrolyytissä. Mitä paksumpi suojaava kalvo katodien pinnalle muodostuu, sitä paremmin se suojaa katodeita korroosiolta ja samalla myös prosessin virrantehokkuus paranee. [4]

Aiemmin suojaavan kromikalvon uskottiin hapettuvan välittömästi virran katkaisun jälkeen hypokloriitin vaikutuksesta, jolloin se ei enää suojaisi katodeita korroosiolta [25]. Tätä tukee myös termodynaaminen näkökulma, sillä sen perusteella hypokloriitin hapetuskyky riittää jo hyvin alhaisilla pitoisuuksilla hapettamaan niin kromikalvon kuin teräskatodin [6]. Uudemmat tutkimukset ovat kuitenkin osoittaneet muuta. Potentiaalimittausten ja pinnan analysoinnin perusteella vaikuttaa siltä, että kalvo kestää katodien pinnalla ainakin 40 minuuttia alasajon jälkeen. Tästä huolimatta katodien korroosiota vaikuttaa kuitenkin tapahtuvan, mikä on osoitettu avoimen kierron potentiaalimittausten perusteella. [6]

Tutkimusten perusteella optimaalinen lämpötila prosessille olisi korroosion minimoimisen kannalta noin 71 astetta. Tätä korkeammassa lämpötiloissa katodien hyötysuhteessa havaitaan dramaattinen lasku ja korroosiota alkaa tapahtua selkeästi enemmän. Tämä johtuu klooraatin kyvystä mahdollisesti hapettaa kolmiarvoisen kromikalvon uloin kerros,

joka vähentää kalvon selektiivisyyttä ja mahdollistaa näin myös korroosion. Alhaisemmissa lämpötiloissa elektrolyytin hypokloriittipitoisuus on suurempi, jolloin katodit altistuvat suuremmalle määrälle hapettavaa ainetta, joka tehostaa korroosiota. [6]

Elektrolyytin sulfaattipitoisuuden kasvaessa korroosion määrä lisääntyy dikromaatin läsnäolosta huolimatta. Tämä johtuu sulfaatin kyvystä edesauttaa hapetus-pelkistysreaktioiden tapahtumista. Vaikuttaisikin siltä, että kromin antama korroosiosuoja menettää tehonsa ainakin osittain, kun muita korroosiota edistäviä tekijöitä on läsnä. [6] Sulfaattipitoisuuden noustessa nolasta viiteen grammaan litrassa on vaikutus tapahtuneeseen korroosioon jo selkeästi havaittavissa mikroskooppilla otettujen kuvien perusteella. Yli 20 g/l pitoisuuksilla havaittu korroosio oli jo hyvin voimakasta. Lisäksi havaittujen korroosiotuotteiden välillä on eroja sulfaattipitoisuudesta riippuen, mikä vaikuttaa katodien hyötysuhteeseen. Elektrolyytin sulfaattipitoisuutta vähentämällä saadaan myös katodien korroosiota vähennettyä. [4]

Muodostuneiden korroosiotuotteiden vaikutusta ovat tutkineet muun muassa Hedensted ym, jotka havaitsivat katodeille muodostuvan useita eri korroosiotuotteita prosessiolosuhteista riippuen. Muodostuneita tuotteita olivat α -FeOOH:n ja γ -FeOOH:n lisäksi myös beetarautaaoksihydroksidi (β -FeOOH) ja rauta(III)oksidi (Fe_2O_3). Muodostuneet määrät olivat kuitenkin niin pieniä, että suorien johtopäätösten vetäminen prosessiolosuhteiden ja syntyneiden korroosiotuotteen välillä oli hankalaa ja vaatisi lisää tutkimusta. Merkittävintä vaikutusta kuitenkin havaittiin elektrolyytin sisältäessä suuren määrän sulfaattia, tällöin muodostuneista korroosiotuotteista vallitseva oli γ -FeOOH. [4]

3.2.4 Tehtaan alasajo

Tehtaan pysäytys suoritetaan tyypillisesti nopeasti pudottamalla virta nolnaan, jolloin prosessin aikana normaalisti tapahtuvat kemialliset reaktiot pysähtyvät vähitellen ja elektrolyytin kierto lakkaa. Pysäytyksen aikaiset prosessiolosuhteet voivat vaihdella ja niihin vaikuttaa myös alasajon tyyppi, eli onko kyseessä suunniteltu ja hallittu alasajo vai yllättävä tehtaan pysähtyminen esimerkiksi sähkökatkon johdosta. Alasajon aikaisilla prosessiolosuhteilla on merkitystä, sillä ne voivat joko edistää tai vähentää alasajon aikana tapahtuvaa korroosiota. Vaikutusta on havaittu ainakin elektrolyytin koostumuksella kuten dikromaatti- ja hypokloriittipitoisuuksilla sekä lämpötilalla. [4] Aiheesta ei ole kuitenkaan tehty juurikaan tarkempaa tutkimuksia.

Elektrolyyttiin lisätään natriumdikromaattia, joka muodostaa katodien pinnalle suojaavan kromihydroksidikalvon tehtaan käydessä. Kun tehdas pysäytetään ja virta katkaistaan suojaava kromikalvo alkaa hapettua, jolloin katodien korroosio mahdollistuu. Aiemmin

uskottiin, että kalvon hajoaminen tapahtuu heti virran katkaisun jälkeen, johtuen elektrolyytin suuresta hapetuskyvystä ja korkeasta lämpötilasta [9, s. 14]. Tarkemmat tutkimukset ovat osoittaneet muuta. Wulf ja Cornell ovat todenneet tutkimuksissaan katodisen virrantiheyden palaavan tehtaan alasajon jälkeen nopeasti takaisin alkuperäiselle tasolle, kun elektrolyytin dikromaattipitoisuus oli vähintään 6 g/l. Lisäksi he tekivät kalvon paksuusmittauksia, joiden perusteella he totesivat ilmiön johtuvan pitkäkestoisen kromi-hydroksidikalvon muodostumisesta. He totesivat kalvon eliniän kasvavan dikromaatti pitoisuuden kasvaessa. [25] Myös Hedensted ym. ovat päässeet tutkimuksissaan vastaviin tuloksiin todeten, ettei kromikalvo hajoa heti alasajon jälkeen. He myös havaitsivat yhteyden korroosion laajuuden ja dikromaattipitoisuuden välillä tehtaan pysäytyessä, korroosion määrä väheni dikromaattipitoisuuden kasvaessa. [4]

Wulf ja Cornell ovat havainneet tutkimuksissaan lisäksi elektrolyytin hypokloriittipitoisuudella ennen tehtaan alasajoa olevan vaikutusta korroosion määrään. Kun hypokloriitti konsentraatio on mahdollisimman alhainen tehtaan alasajon aikana tapahtuu katodien korroosiota vähemmän. Mitä vähemmän katodien korroosiota tapahtuu alasajon yhteydessä, sitä parempana prosessin virrantiheys säilyy. Tutkimuksissa alasajo hypokloriitti vapaassa elektrolyytissä jopa nosti virrantiheyttä. Tämän uskottiin johtuvan siitä, että kromihydroksidikalvo kasvoi tehtaan pysäytyksen aikana kromi(VI):n pelkistyessä kromi(III):ksi samalla kun rauta hapettui. [25]

Alasajon jälkeen elektrolyytin hypokloriittipitoisuus alkaa laskea tapahtuvien reaktioiden myötä, eikä uutta hypokloriittia ei enää muodostu [25]. Alasajon jälkeen kestää noin 40 minuuttia, kunnes kaikki hypokloriitti on hajonnut. Tällöin elektrolyytin pahin hapettava vaikutus loppuu, eikä se enää syövytä katodeita yhtä voimakkaasti. [6] Erilaisia alasajokäytäntöjä hyödyntämällä tehtaan pysäytyksen myötä tapahtuvaa korroosiota voitaisi mahdollisesti saada vähennettyä. Tämä voisi tarkoittaa esimerkiksi nykyistä hitaampaa alasajoa virtaa vähitellen pienentämällä tai polarisaatiota hyödyntämällä. Tällöin hypokloriitti ehtisi hajota elektrolyytistä jo ennen varsinaista pysäytystä ja ei tällöin aiheuttaisi korroosiota katodeille. Aihe vaatisi kuitenkin lisää tutkimusta teorian todentamiseksi.

Tehtaan pysäytyksen jälkeen elektrolyysikennot tyhjennetään elektrolyytistä, joka siirretään erillisiin säiliöihin käsittelyä varten epäpuhtauksien poistamiseksi. Tämän jälkeen kennot sekä huuhdellaan että täytetään vedellä, jotta kennot saadaan puhdistettua epäpuhtauksista ja korroosiota ei pääse tapahtumaan seisakin aikana. Elektrolyytin tyhjennyksen ja vesitäytön välissä kennot täyttyvät ilmasta ollessaan silti kosteina hapettavan

elektrolyytin jäljiltä. Tässä hetkessä olosuhteet korroosion tapahtumiselle ovat suorastaan ihanteelliset, mutta kesto vain hetkellinen, joten korroosiota ei todennäköisesti ehdi tapahtua merkittäviä määriä. Aiheesta ei myöskään löydy raportoituja tutkimuksia.

3.2.5 Happopesu

Ajan myötä elektrolyysikennojen jännite nousee, kun epäpuhtaudet kuten rautaoksidit tai kalkki kertyvät elektrodien pinnalle. Jännitteen nousu johtaa korkeampiin tuotantokustannuksiin, sillä energiatehokkuus heikkenee ja jokaisen klooraattitonin tuottamiseen tarvitaan hiukan enemmän energiaa. Epäpuhtauksien kertyminen voi lisäksi lisätä anodipinnoitteiden kulumista tai vahingoittaa sitä pysyvästi. Elektrolyysikennoille tehdään happopesu, jotta epäpuhtaudet saadaan poistettua elektrodien pinnoilta ja jännite laskettua takaisin alkuperäiselle tasolle. [27]

Happopesu suoritetaan tyypillisesti suunnitellun seisakin aikana, sillä se vaatii jopa 24 tunnin pituisen tehtaan alhaalla olon. Pesu suoritetaan maksimissaan kymmenen prosenttisella suolahapolla, sillä vahvempi pesuhappo voisi vahingoittaa kennoja. Elektrolyysikiertoon pääsevien epäpuhtauksien määrästä riippuen happopesujen väli vaihtelee tyypillisesti neljästä pesusta vuoteen aina yhteen pesuun kahden vuoden välein. [27]

3.3 Katodien suojaus korroosiolta

Kuten aiemmissa kappaleissa on käyty läpi katodien korroosio on ei-toivottua, sillä se lyhentää katodien käyttöikää, kontaminoi elektrolyyttiä metallipartikkeleilla, heikentää virtahtyötysuhdetta ja voi aiheuttaa oikosulkuja tai hidastaa elektrolyytin kiertoa kapeissa elektrodiväleissä. Tämän takia katodien korroosiota olisi hyödyllistä saada estettyä. Korroosion ehkäisyyn voidaan vaikuttaa pitkälti samoilla tekijöillä kuin sen aiheuttajat ovat. Pyritään siis poistamaan tai vähentämään korroosiota aiheuttavia tekijöitä, kuten turhia alasajoja, korroosiota edistäviä prosessiolosuhteita ja hypokloriitin määrää elektrolyytissä alasajon aikana. Lisäksi elektrolyyttiin lisättävällä dikromaatilla on korroosiota estävä vaikutus ja sen konsentraatio tulisikin pitää riittävän korkealla tasolla. Korroosiota on pyritty myös estämään alasajon aikana hyödyntämällä polarisaatiolla aikaan saatua katodista suojausta.

Katodien korroosio tapahtuu pääosin tehtaan alasajon aikana, kun niin suojaava kromikalvo kuin katodinen suojaus poistuvat. Näin ollen olosuhteet elektrolyysikennoissa muuttuvat, kun muun muassa hypokloriitti pääsee reagoimaan katodien kanssa ja sen määrä elektrolyytissä alkaa reaktioiden myötä laskea.

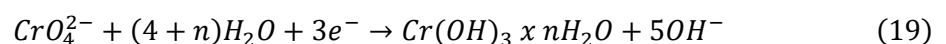
Ratkaisu korroosionestoon voisi olla vaihtoehtoinen katodi materiaali tai pinnoitus, joita onkin pyritty tutkimaan ja kehittämään. Tällä hetkellä tunnistettuja potentiaalisia vaihtoehtoja ovat molybdeeni-, ruteeni- ja zirkoniumpohjaiset pinnoitteet, sekä ruteeniseos katodit. [31] Haasteena on löytää ratkaisu, jonka ominaisuudet täyttävät prosessin asettamat vaatimukset ilman natriumdikromaatin lisäämistä. Sen käytöstä olisi tavoite luopua aineen myrkyllisyyden takia.

3.3.1 Natriumdikromaatti

Natriumdikromaatti on epäorgaaninen aine, joka kuuluu kuusiarvoisiin kromi(VI)-yhdisteisiin. Se koostuu väriltään oransseista tai punaisista hygroskooppisista kiteistä ja on voimakas hapetin. [32] Aine on hyvin myrkyllistä ja luokiteltu syöpää aiheuttavaksi. Tämän takia se on ollut REACH-asetuksen alainen vuodesta 2017 asti. Sen käyttö on siis luvanvaraista ja edellyttää yrityksiltä osoitusta kyvystä hallita aineen käyttöön liittyviä riskejä. [33]

Kromaatin käyttö klooraattitehtailla patentoitiin 1800-luvun lopussa, jonka jälkeen sen käyttö alkoi yleistyä. Verrattuna aiempaan kalsiumsuola pohjaiseen elektrolyysiin prosessin virtahyötysuhde parani noin 40 %:sta lähes 90 %:iin. [11] Klooraatin valmistuksen yhteydessä kromista puhutaan yleensä nimellä natriumdikromaatti, mutta todellisuudessa kromin tyyppi vaihtelee elektrolyytissä olosuhteista ja kemiallisista reaktioista riippuen. Kromi voi esiintyä esimerkiksi kromihappona (H_2CrO_4), vetykromaattina ($HCrO_4^-$), dikromaatti-ioneina ($Cr_2O_7^{2-}$) tai kloorikromaatti-ioneina (CrO_3Cl^-) [11]. Kromi vaikuttaa prosessin toimivuuteen usealla merkittävällä tavalla. Se edistää katodilla tapahtuvaa vedyn muodostusreaktiota, auttaa hallitsemaan prosessissa tapahtuvaa hapen muodostusta, toimii pH puskurina ja suojaa katodeita korroosiolta.

Kromin tärkein vaikutus prosessiin on sen kyky muodostaa suojaava kalvo katodin pinnalle. Sen ansiosta katodin virtahyötysuhde paranee, sillä kalvo estää ei-toivottujen reaktioiden etenemistä eli klooraatti- ja hypokloriitti-ionien pelkistymistä. Kalvon muodostuminen tapahtuu elektrolyysin aikana, kun apuaineena elektrolyyttiin lisätty dikromaatti eli kromi(VI) pelkistyy ensin kromi(III):ksi ja muodostaa sitten katodin pinnalle kromi(III)hydroksidikalvon. Kalvon muodostumisreaktio on esitetty yhtälössä 19.



Ominaisuuksiltaan kalvo on huonosti sähköä johtava, ohut ja paljon vettä sisältävä. Kalvon paksuus on riippuvainen elektrolyytin koostumuksesta, kromin konsentraatiosta, substraatti materiaalista ja katodisen polarisaation tasosta. Tidblad ja Martensson arvio-

vat tutkimuksissaan kalvon paksuudeksi alle 10 nm. Mittaustapana käytettiin pinta-analyysitekniikoita. [34] Tidblad pääsi myös tutkimuksissaan Lindbergin kanssa vastaaviin tuloksiin hehkupurkaus optista emissiospektroskopiaa (GD-OES) käyttämällä, jolla he mittasivat kalvon paksuudeksi 5-8 nm elektrodimateriaalista riippuen [35]. Ei toivottujen sivureaktioiden estämisen lisäksi kalvo vaikuttaa myös kromin pelkistymiseen ja näin ollen kalvon omaan kasvuun. Tämän seurauksena kalvo kasvaa elektrolyysin aikana jonkin aikaa maksimi paksuuteensa noin 10 nanometriin, minkä jälkeen kasvu pysähtyy. [34]

Syytä kalvon kyvyllä estää tiettyjä katodisia reaktioita ei vielä tunneta täysin, vaikka ai-
hetta on tutkittu jonkin verran [10, 11]. Sillä kalvo ei estä täysin kaikkia reaktioita, vaan vedyn muodostusreaktio tapahtuu kalvosta huolimatta. Tämä johtuu mahdollisesti siitä, että vety- ja hydroksidi-ionit pystyvät pienen kokonsa ansiosta tunkeutumaan kalvon läpi, toisin kuin klooraatti ja hypokloriitti-ionit. Kalvo näyttäisi vaikuttavan myös kinetiikkaan vähentämällä eri elektrodimateriaalien sähkökatalyyttisen aktiivisuuden eroja. Kromi(III)hydroksidikalvo näyttää hidastavan reaktiota hyvissä sähkökatalyyteissä ja lisäävän nopeutta vähemmän aktiivisilla elektrodeilla. [10]

Dikromaatti toimii myös pH puskurina elektrolyytissä. Tämä johtuu siitä, että dikromaatti on heikko emäs, joka pyrkii pitämään happamuutensa samalla tasolla [36]. Elektrolyytissä dikromaatti liukenee veteen ja pH:n puskurointi tapahtuu reaktioiden 20 ja 21 kautta [11].



Dikromaatin muodostama kromihydroksidikalvo estää lisäksi katodien korroosiota. Kuten aiemmin sanottu, tämä korroosiota estävä vaikutus perustuu kalvon kykyyn estää hapettimien kuten hypokloriitin ja hapen pääsyn teräksen pinnalle. Tehtaan pysähtyessä ja virran katketessa kalvo alkaa hapettua hypokloriitin vaikutuksesta ja samoin käy myös teräskatodeille. Viswanathan ja Tilak ovat osoittaneet tutkimuksissaan, että kromi ei estä korroosiota suurissa määrin, sillä teräksen avoimen kierron potentiaalimittaukset (E_{AC}) antoivat samankaltaisia arvoja riippumatta siitä sisälsikö elektrolyytti dikromaattia vai ei. Saadut tulokset olivat välillä -0,3 V ja -0,32 V (vs. SCE). Jos dikromaatilla olisi merkittävä rooli korroosion estämisessä, havaittaisi E_{ocp} arvoissa merkittävä ero, kun elektrolyytti sisältää dikromaattia ja kun se ei sisällä. [36] Kuitenkin, jos alasajon yhteydessä käytetään katodista suojausta tarvittava virta on riippuvainen dikromaattipitoisuudesta, sillä se estää hypokloriitin pelkistymistä. Näin ollen pienempi virta riittää dikromaatin läsnä ollessa kuin ilman sitä. [11]

Dikromaatti vaikuttaa prosessiin monin tavoin, jonka takia sille on vaikeaa löytää korvaajaa. Tutkimuksista huolimatta yhtään varteenotettavaa vaihtoehtoa ei ole löytynyt, vaikka aihetta on tutkittu suhteellisen paljon aineen myrkyllisyydestä johtuen. Myös vaihtoehtoisia ratkaisuja, kuten uusia elektrodi materiaaleja on tutkittu. [11]

3.3.2 Polarisaatio

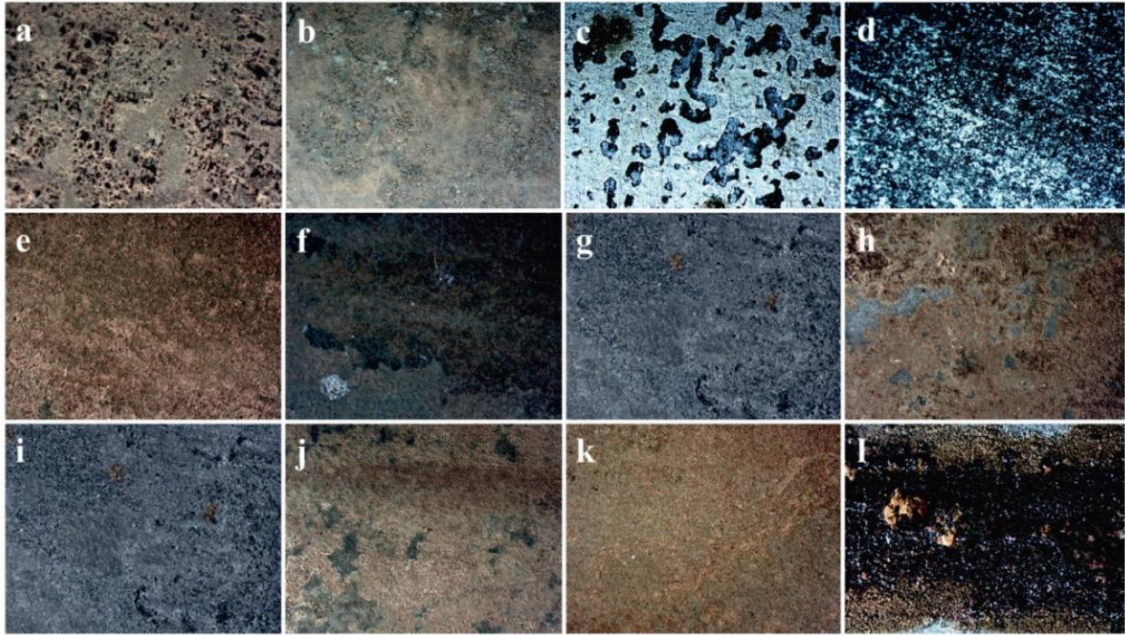
Katodien korroosio tapahtuu pääosin tehtaan pysäytyksen aikana, kun virta on katkaistu tasasuuntaajista ja sen aikaansaama katodinen suojaus poistuu elektrodeilta. Jotta korroosio voitaisiin estää, on vaihtoehdoksi kehitetty polarisaatio tasasuuntaaja. Polarisaatio tasasuuntaajan tarkoitus on suojata prosessia, kun varsinaiset tasasuuntaajat ovat poissa käytöstä. Se asennetaan rinnan varsinaisten tasasuuntaajien kanssa ja sen tarkoituksena on kuljettaa juuri tarpeeksi suuri sähkövirta prosessin läpi, jotta prosessilaitteisiin ei syntyisi korroosion aiheuttamia vaurioita. Se on suunniteltu toimimaan vakiovirtatilassa, jota voidaan säätää manuaalisesti. Sitä voidaan käyttää lisäksi käynnistyksen aikana rinnan varsinaisten tasasuuntaajien kanssa, jolloin se jatkaa virran syöttämistä prosessiin niin kauan kun varsinaisten tasasuuntaajien lähtöjännite on sitä pienempi. [37] Klooraattiprosessissa polarisaation tarkoituksena on lisäksi luoda tarpeeksi suuri virta kiertoon, jotta katodeita korroosiolta suojaava kromikalvo ei vahingoittuisi. Tämä kalvo estää hypokloriitin pääsyn katodien pinnalle. Jos kalvo vahingoittuisi polarisaatiosta huolimatta, kiertoon johdettu virta vähentäisi kuitenkin hypokloriitin aiheuttamaa korroosiota. [6] Kuten aiemmin työssä on mainittu kromikalvon ylläpito ei välttämättä estä korroosiota alasajon aikana, vaan korroosiota voi tapahtua kalvosta huolimatta.

Polarisaation kyvystä estää kromikalvon hapettuminen ja katodien korroosio ei ole varmaa näyttöä, sillä aihetta on tutkittu varsin vähän. Lähteiden välillä on myös eroja sen suhteen, mikä on riittävän suuri virrantiheys katodisen suojauksen saavuttamiseen. McKetta ja Cunningham ovat esittäneet, että katodisen suojauksen saavuttamiseksi elektrodeihin johdettavan virrantiheyden tulisi olla välillä $15 - 75 \text{ A/m}^2$. Riittävän suojauksen aikaansaamiseen vaikuttaa heidän mukaansa virrantiheyden lisäksi elektrolyysikennon olosuhteet. Näihin kuuluvat pH, lämpötila ja eri aineiden pitoisuudet elektrolyytissä. [38] Virrantiheydelle on ehdotettu myös muita mahdollisia vaihteluvälejä, mutta näistä ei ole julkaistu julkisia tutkimuksia, joten niitä ei tässä työssä käydä läpi.

3.4 Katodien korroosiotutkimus kirjallisuudessa

Katodien korroosiota on tutkittu aiemmin lähinnä pinnan karakterisoinnin ja elektrokemiallisten mittausten kautta. Näilläkin menetelmillä tutkimusta on tehty varsin vähän. Pinnan karakterisoinnilla pystytään tunnistamaan muodostuneita korroosiotuotteita, analysimaan korroosiokerrosten koostumusta ja paljastamaan aktiivisia aineita katodien pinnalla. [4] Elektrokemiallisilla mittauksilla voidaan arvioida epäsuorasti korroosion määrää, sillä hyötysuhteen lasku korreloi tyypillisesti korroosion lisääntymisen kanssa. Myös muutokset katodin potentiaalissa viittaavat tyypillisesti korroosiotuotteiden muodostumiseen tai katodin pinnan muutoksiin. Tutkimuksia on suoritettu lähinnä pienemmässä mitakaavassa erilaisilla testijalaitoksilla, eikä teollisen kokoluokan laitoksissa, mikä on huomioitava tuloksia vertailtaessa.

Tarkemmin korroosiotuotteiden laatua on tutkinut tähän mennessä vain Hedensted ym. Tutkimuksissaan he käyttivät röntgendiffraktiota (XRD) kiderakenteiden määrittämiseen ja korroosiotuotteiden tunnistamiseen, pyyhkäisyelektronimikroskooppia (SEM) visuaalisen kuvan saamiseen ja kide koon määrittämiseen sekä energiadiispersiivistä röntgenspektroskopiaa (EDX) alkuaine koostumuksen ja jakautumisen tutkimiseen pinnalla. He tutkivat katodien pintoja myös operoinnin aikana käyttäen in situ Raman spektroskopiaa. Tutkimuksen tuloksena pystyttiin todentamaan prosessiolosuhteiden vaikutus katodeilla syntyneisiin korroosiotuotteisiin. Kuvassa 8 on esitetty katodien pinnalta otettuja kuvia eri prosessiolosuhteissa, jotka havainnollistavat visuaalisesti tapahtuneen korroosion määrää ja tyyppejä. Tutkimuksessa korroosiota arvioitiin dikromaattipitoisuuden, lämpötilan ja sulfaattipitoisuuden näkökulmasta. [4]



Kuva 8. Syöpyneiden katodien pinnalta otetut kuvat eri prosessiolosuhteissa. Ensimmäisellä rivillä dikromaattipitoisuus a) 1 g/l, b) 3 g/l, c) 5 g/l ja d) 7 g/l. Toisella rivillä lämpötila e) 65 °C, f) 68 °C, g) 71 °C ja h) 78 °C. Alimmalla rivillä sulfaattipitoisuus i) 0 g/l, j) 5 g/l, k) 10 g/l ja l) 20 g/l. [4]

Ylimmällä rivillä kuvassa 8 nähdään tulokset eri dikromaattipitoisuuksilla. Kuvista on selkeästi havaittavissa, että korroosion määrä vähenee dikromaattipitoisuuden laskiessa. Kuvassa a, jossa pitoisuus on matalin, on havaittavissa voimakasta pistekorrosiota. Kun taas kuvassa d, jossa pitoisuus on korkein, pinta on lähes puhdas ja kiillotusuria on vielä havaittavissa. Toisella rivillä nähdään kuvat lämpötilan vaikutuksesta. Eniten korrosiota havaitaan matalimmassa ja korkeimmassa lämpötilassa (kuvat e ja h). Tämä johtuu mahdollisesti suuremmasta hypokloriittipitoisuudesta alhaisemmassa lämpötilassa ja korkeammassa lämpötilassa klooraatin kyvystä hapettaa kromikalvoa. Alimmalla rivillä havaitaan korroosion lisääntyvän sulfaattipitoisuuden kasvaessa. Kuvien c, d, g ja i katodit ovat väriltään sinertäviä, vihreitä tai harmaita. Niissä havaittiin XRD:llä kiteisiä faaseja, joiden tyyppi oli joko GR 1 tai GR 2 riippuen käytettävissä olevasta vastaionista. Muut katodit (kuvat a, b, e, f, h, j, k ja l) ovat väriltään selkeästi ruskeampia ja niissä havaittiin heikosti kiteisiä faaseja, kuten exGR-Fe(III), joka voi hapettua edelleen α -FeOOH:ksi ja γ -FeOOH:ksi. Nämä ovat hyötysuhteen kannalta selkeästi haitallisempia korroosiotuotteita. [4]

Hyötysuhdemittausten perusteella katodien korrosiota on tutkinut ainakin Ann Cornell. Hän mittasi vedyn muodostuksen hyötysuhdetta erilaisissa olosuhteissa. Tutkimuksissaan hän havaitsi uusien katodien hyötysuhteen olevan korkeampi kuin vanhoilla katodeilla. Suurin ero näiden välillä oli heti prosessin käynnistämisen jälkeen. Parin tunnin

päästä myös käytettyjen katodien hyötysuhde nousi 95 %:tiin, kun uusien katodien hyötysuhde oli 98-100 %. Tämä johtuu mahdollisesti vanhojen katodien vaatimasta pidemmästä ajasta suojaavan kromihydroksidikerroksen muodostumiseen, sekä suuremmasta määrästä rautaoksideja. Lisäksi tutkimuksessa havaittiin dikromaattipitoisuudella ja elektrodien oikosuluilla olevan vaikutusta hyötysuhteeseen. Dikromaattipitoisuuden ollessa korkeampi eli vähintään 5 g/l myös hyötysuhde oli korkeampi, kun taas pitoisuuden laskiessa myös hyötysuhde alkoi vähitellen laskea. Alasajo oikosulussa olevilla elektrodeilla aiheutti merkittävästi suuremman pudotuksen hyötysuhteessa ja korroosio oli jopa silmillä havaittavissa. [25]

4. TUTKIMUSLAITTEISTO JA -MENETELMÄT

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää natriumklooraattitehtaan alasajon seurauksena tapahtuvan katodien korroosion määrää teollisen kokoluokan laitoksessa. Tutkimus suoritettiin mittaamalla elektrolyyttiin kertyneen raudan määrää tehtaan alasajon jälkeen, tarkoituksena arvioida sen perusteella katodien korroosiota. Prosessin ainoa merkittävä raudan lähde on katodeista irtoava rauta, joten rautaa ei kerry elektrolyyttiin muiden tekijöiden seurauksena. Tehtaan ollessa käynnissä katodit ovat suojaassa korroosiolta katodisen suojauksen ja katodien pinnalle muodostuvan kromikalvon ansiosta. Tehtaan pysähtyessä katodinen suojaus poistuu ja suojaava kalvo alkaa hapettua. Elektrolyytin kierto pysähtyy ja elektrolyysikennot jäävät täyteen elektrolyyttiliuosta. Tehtaan pysähtymisen jälkeen elektrolyytti seisoo kennoissa noin 30 minuutin ajan, jolloin hapettava liuos pääsee vaikuttamaan katodeihin ja aiheuttamaan korroosiota. Tämän jälkeen liuos pumpataan kennoliuossäiliöön käsittelyä varten ja kennot täytetään vedellä.

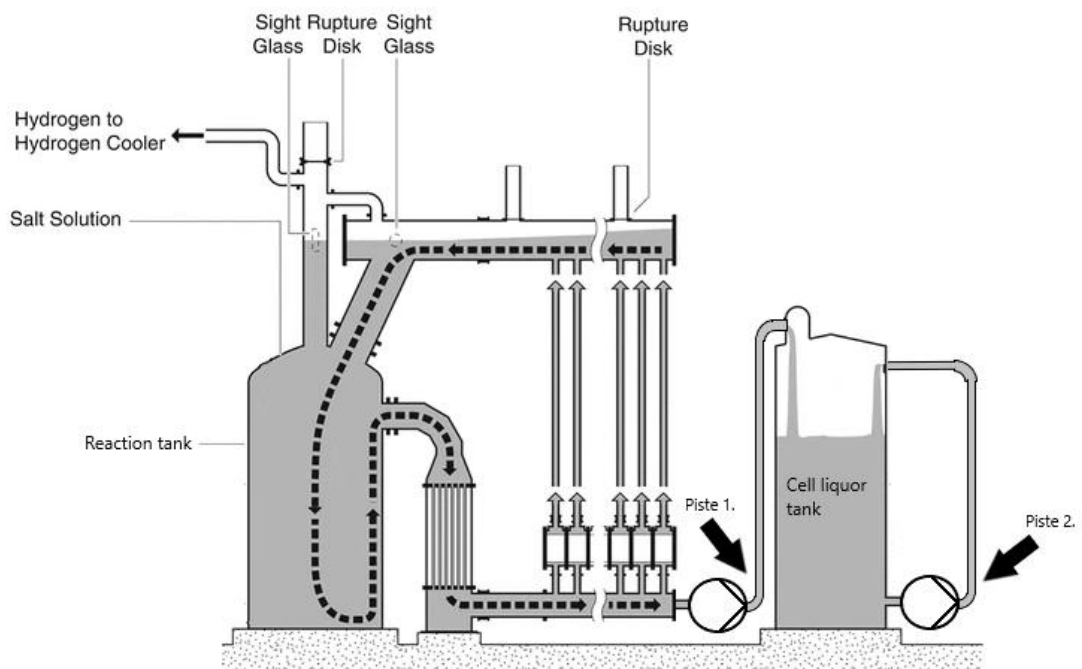
Tutkimus suoritettiin Kemira Chemicals Oy:n Äetsän natriumklooraattitehtaalla, jossa käytössä on kaksi erillistä klooraattilinjaa. Toisella tehtaalla on 104 elektrolyysikennoa ja toisella 120. Elektrolyytti kiertää näiden elektrolyysikennojen ja reaktiosäiliön välillä, kun prosessiin syötetään sähkövirtaa ja kemialliset reaktiot tapahtuvat. Elektrolyytin lämpötila prosessissa on noin 80 astetta ja halutun lämpötilan ylläpitämiseksi liuosta jäähdytetään lämmönvaihtimella.

4.1 Mittausjärjestely

Ennen varsinaisia mittauksia elektrolyytin rautapitoisuuden lähtötaso selvitettiin ottamalla näyte prosessin normaalitilassa noin 30 minuuttia ennen tehtaan alasajoa. Lähtötilan näytteenotto suoritettiin viralliselta näytteenottopisteeltä, josta otetaan säännöllisesti näytteet myös elektrolyytin pH:n ja kloridipitoisuuden analysointia varten. Näytteenottopisteelle liuos kiertää jatkuvasti kennosalin kierrätyspumpulta ja palaa sen jälkeen takaisin prosessiin. Tehtaan alasajon jälkeen kierto tälle näytteenottopisteelle pysähtyy, joten varsinainen näytteenotto suoritettiin muualta.

Varsinainen näytteenottopiste 1 sijaitsee putkistossa elektrolyysikennojen ja kennoliuossäiliön välillä. Näytteenottopisteet on esitetty kuvassa 9. Näytteet otettiin avaamalla venttiiliä ja valuttamalla liuosta ensin noin 5 sekunnin ajan toiseen astiaan. Tämän jälkeen otettiin noin 1 desilitran kokoinen näyte varsinaiseen näytepulloon, jotta näyte

edustaisi mahdollisimman hyvin putkistossa virtaavaa liuosta. Aluksi näytteitä otettiin kolme kappaletta noin 30 minuuttia kestävän elektrolyysikennojen tyhjennyksen aikana. Näytteenotto ajoitettiin tyhjennyksen alkuun, keskivaiheille ja loppuun. Näiden näytteiden rautapitoisuuksissa havaittiin hyvin suuria eroja, minkä takia näytteitä päätettiin ottaa tiheämmin. Tällöin oletettiin rautapitoisuuden kehityksen olevan helpommin havaittavissa näytteiden välillä. Näytteitä otettiin yhteensä 10 kappaletta. Niiden otto ajoitettiin noin 3 minuutin välein, jotta ne jakautuisivat mahdollisimman tasaisesti koko tyhjennyksen ajalle ja kuvaisivat rautapitoisuuden kehitystä tyhjennyksen aikana.



Kuva 9. Näytteenottopisteiden paikat prosessissa [2]

Näytteenottopisteessä 2 eli kennoliuossäiliöllä liuosta kierrätettiin pumpulla noin tunnin ajan ennen näytteenottoa. Säiliöön tyhjennettiin kaikkien elektrolyysikennojen sisältämät liuokset, joiden kokonaistilavuus on noin 100 m³. Kierrätyksen avulla pyrittiin varmistamaan, että liuos sekoittuu kunnolla ja antaa edustavan näytteen liuoksen kokonaisrautapitoisuudesta.

4.2 Näytteiden esikäsittely ja analysointi ICP-OES

Näytteenoton jälkeen näytteet toimitettiin laboratorioon, jossa niille suoritettiin sekä esikäsittely että varsinainen analyysi. Näytteet esikäsiteltiin laimentamalla ja märkämällä, sekä analysoitiin tämän jälkeen induktiivisesti kytketyn plasman optisella emissio spektroskopiolla (ICP-OES). Koska kyseessä on kiteytyvä aine, näytteet lisäksi liuotettiin tarvittaessa ensin kuumavesihauteessa.

Ensin näytteet laimennettiin pipetoimalla keittoputkeen 2,5 ml kennoliuosta ja lisäämällä 30 ml vettä. Laimennokseen käytettiin UHQ-vettä. Putkeen pipetoitiin lisäksi 5 ml typpi-happoa. Tämän jälkeen keittoputki suljettiin hatulla ja näytteitä keitettiin yksi tunti Hot Block -märkäpolttolaitteistossa, joka on esitetty kuvassa 10. Keiton jälkeen näytteet jäähdytettiin jäävedessä. Sitten näyte kaadettiin 50 ml keittopulloon ja lisättiin perään vettä merkkiin asti. Valmis näyte kaadettiin ICP:n näytekoeputkeen analysointia varten. [39]



Kuva 10. Esikäsittelyssä käytetty märkäpolttolaitteisto Hot Block

Tekniikan nimi ICP-OES on lyhenne englanninkielisistä sanoista inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. Kyseessä on varsin nopea analysointimenetelmä, sillä tekniikalla voidaan mitata samanaikaisesti useampia eri alkuaineita. Menetelmä on herkkä ja sen lineaarinen alue on laaja, joten laitteen samoilla säädöillä saadaan mitattua sekä suuria että pieniä pitoisuuksia. Tällöin vältetään konsentroiduille ja laimennoksille. [40, s. 83]

Analyysimenetelmä perustuu plasmaan eli korkeaenergiseseen kaasuun. Plasmatyyppejä on erilaisia, mutta niistä yleisimmässä eli ICP:ssä plasma synnytetään radiotaajuuksisen magneettikentän avulla. Näyte on liuksena ja se johdetaan plasmasoihtuun aerosolina argonvirtauksen mukana. Tällöin liuottimen haihtuessa näyte höyrystyy, atomisoituu ja ionisoituu osittain. Korkeassa lämpötilassa niin atomit kuin ionit alkavat virittyä törmäysten seurauksena kineettisen energian johdosta. Kun tämä viritystila purkautuu emittoivat atomit ja ionit säteilyä, joka on kullekin alkuaineelle ominaista ja koostuu useista aallonpituuksista. Tämä säteily jaetaan monokromaattorilla spektriin. Spektriviivojen aallonpituuksien perusteella pystytään tunnistamaan näytteessä olevat alkuaineet. Vertaamalla

määritettävän alkuaineen spektriviivan intensiteettiä saman aallonpituuden tunnetun pitoisuuden spektriviivan intensiteettiin, saadaan määritettyä alkuaineen pitoisuus. [40, ss. 83–84]

Näytteet analysoitiin aluksi Varian 720-ES ICP-OES-laitteella, jonka on valmistanut Agilent Technologies Australiassa. [41] Se on simultaaninen ICP-laitteisto. Se siis mittaa kaikki eri aallonpituudet samanaikaisesti. Mittaukset tapahtuvat laitteella aksiaalisesti plamasoihdun päästä aallonpituusalueella 167 - 785 nm. Laite on esitetty kuvassa 11. Laitteelta saadut tulokset eivät huomio laimennoskerrointa, joten se on huomioitu tuloksissa seuraavalla kaavalla:

$$c = \frac{x * V_2}{V_1} \quad (22)$$

jossa c on alkuaineen pitoisuus (mg/l), x on alkuaineen pitoisuus ICP-ajossa, V_1 on näytettä pipetoitu määrä ml ja V_2 on ICP-keittoputken tilavuus 50 ml. [39]



Kuva 11. Tutkimuksessa käytetty Varian 720-ES ICP-OES-laite [42]

Tutkimuksen aikana (6.5 jälkeen) käytössä ollut ICP-laitteisto hajosi käyttökelvottomaan kuntoon, joten loput näytteistä jouduttiin lähettämään analysoitavaksi toiseen laboratorii-

oon. Näytteiden analysointiin käytettiin vastaavaa luotettavaksi todennettua menetelmää, joten tuloksia voidaan pitää vertailukelpoisina. Lisäksi näytteiden esikäsittely suoritettiin samalla tavalla.

5. KORROOSION MÄÄRÄN MITTAUS

Kloraattitehtaalla seisakkeja pidetään tyypillisesti noin parin kuukauden välein ja prosessin turhia pysäytyksiä pyritään välttämään. Tämä asetti rajoitteita alasajon aiheuttaman korroosion tutkimiselle ja näytteenotolle. Rajallisten näytteenotto mahdollisuuksien seurauksena näytteitä on otettu kahdelta eri kloraattitehtaalla TIII-3 ja TIII-4, joiden tulokset eivät ole täysin vertailukelpoisia keskenään. Tämä johtuu eroista prosessilaitteissa ja -olosuhteissa sekä elektrolyysikemien määrässä ja tyypissä. Korroosiota ja näin ollen myös rautapitoisuuden nousua on havaittavissa molemmilla tehtailla, mutta sen määrä ei ole edellä mainituista eroista johtuen täysin vertailtavissa.

5.1 Mittaus 1

Näytteenotto suoritettiin ensin näytteenottopisteestä 2, sillä sieltä saatujen tulosten oletettiin antavan realistisen kuvan rautapitoisuuden kokonaiskasvusta alasajon jälkeen. Saatut tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Mittauksen 1 tulokset

Tehdas	TIII-4	TIII-4	TIII-3
pvm	31.1.2024	13.2.2024	14.2.2024
Fe-pitoisuus	mg/l	mg/l	mg/l
Näyte 1 ennen alasajoa	1,2	14,2	3,3
Näyte 2 alasajon jälkeen	9,9	0,7	9,1

Kuten tuloksista nähdään, 13.2. otetuissa näytteissä rautapitoisuus on laskenut alasajon jälkeen. Tehtaan alasajon yhteydessä katodit altistuvat todistetusti korroosiolle, jolloin niistä irtoaa rautaa syöpymisen myötä. Liuoksessa oleva rauta ei voi myöskään itsestään häviä, joten saatu tulos ei kuvaa todellista tilannetta. Säiliöihin lisätään liuosten käsittelyä varten soodaa, lipeää ja vetyperoksidia, joista jää väistämättä jäämiä säiliön pohjalle. Lipeää ajetaan säiliön pohjalle lisäksi jo ennen liuoksia kloorikäryn estämiseksi. Kun säiliöön ajetaan kuumaa liuosta, alkaa se reagoida säiliössä olevien aineiden kanssa. Tällöin myös rauta reagoi ja mahdollisesti saostuu, jolloin se ei päädy edustavasti säiliöstä kerättyihin näytteisiin. Tämä selittää mahdollisesti saatut tulokset.

Muissa näytteissä raudan määrä on lisääntynyt alasajon jälkeen, kuten oli oletettua. Muutos on kuitenkin vähäistä, sillä 31.1 otetuissa näytteissä liuoksen rautapitoisuus kasvoi 8,7 mg ja 14.2 otetuissa näytteissä 5,8 mg. Näitä tuloksia verrattiin näytteenotto paikalta 1 saatuihin tuloksiin, jotka on esitetty hieman alempana taulukossa 3. Huomattiin, että pitoisuudenmuutos on varsin vähäistä niihin verrattuna. Lisäksi aiemman tutkimuksen perusteella korroosiota oletettiin tapahtuvan enemmän. Näin ollen tutkimuksessa päätettiin keskittyä toiseen näytteenottopisteeseen, sillä saatuja tuloksia ei voida pitää luotettavina korroosion määrän arvioinnin kannalta.

5.2 Mittaus 2

Seuraavissa seisakeissa näytteet siirryttiin ottamaan näytteenotto paikalta 1. Näytteenotto paikka 1 sijaitsee kennosalin ja kennoliuossäiliön välisessä putkistossa. Näytteet kerättiin siis liuosten siirron aikana. Aluksi näytteitä otettiin kolme kappaletta, jotka ajoittuivat tyhjennyksen alku-, keski- ja loppuvaiheille. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Mittauksen 2 tulokset

pvm	25.3.2024	4.4.2024
Fe-pitoisuus	mg/kg	mg/kg
Näyte 1, ennen alasajoa	0,8	3,8
Näyte 2, tyhjennyksen alku	23,0	10,9
Näyte 3, tyhjennyksen puoliväli	24,0	16,8
Näyte 4, tyhjennyksen loppu	103,0	87,0
Keskiarvo (näytteet 2-4)	50,0	38,23
Keskihajonta	45,9	42,34

Tuloksista nähdään, että huhtikuussa otetuissa näytteissä rautapitoisuus nousee jokaisen näytteen myötä. Tämä on odotettu tulos, sillä tyhjennyksen kestäessä reilu 30 minuuttia ehtii korroosiota tapahtua myös sen aikana. Lisäksi rautasakka painuu kennojen ja syöttöputkien pohjalle, jolloin sitä on tyhjennyksen loppuvaiheessa väistämättä enemmän mukana. Tämä selittää mahdollisesti näytteiden 3 ja 4 välillä olevaa moninkertaista eroa rautapitoisuuksissa. Samankaltainen ero on havaittavissa myös maaliskuussa otetuilla näytteillä 3 ja 4. Myös näytteiden värissä oli havaittavissa selkeä muutos tyhjen-

nyksen edetessä, kuten kuvasta 12 nähdään. Ensimmäiset näytteet olivat väriltään selkeästi oranssimpia ja viimeiset taas ruskeampia, mikä johtuu juuri muutoksesta rautapitoisuudessa.



Kuva 12. Vasemmalla on näytesarjan ensimmäinen näyte ja oikealla viimeinen, joiden välillä on havaittavissa selkeä väri ero

Sen sijaan tyhjennyksen alku ja keskivaiheilla (näytteet 2 ja 3) otettujen näytteiden rautapitoisuudet ovat lähes samat maaliskuun tuloksissa. Lisäksi näytteen 2 rautapitoisuus on tuplasti suurempi kuin huhtikuussa otetun vastaavan näytteen. Tämä selittyy mahdollisesti ainakin osittain, sillä että maaliskuussa tehdas oli alun perin tarkoitus ajaa vain hetkellisesti alas ja käynnistää heti uudelleen, jolloin näytteenotto ei olisi ollut mahdollista. Näin toimittiinkin, mutta laitevian johdosta tehdas jouduttiin pysäyttämään heti uudelleen. Näytteenotto suoritettiin vasta jälkimmäisen alasajon yhteydessä, mutta näyte 1 oli otettu jo ennen kumpaakaan alasajoa. Näin ollen alasajoja tapahtui kaksi peräkkäin, jolloin korroosiotakin pääsee tapahtumaan enemmän. Tämä todennäköisesti selittää maaliskuun näytteiden korkeampia rautapitoisuuksia ja olisi linjassa myös kirjallisuudesta löytyneen tiedon kanssa. [6, 25] Peräkkäisissä alasajoissa katodit altistuvat hapettavalle elektrolyytille kahteen kertaan, eikä katodiin pinnalle ehdi muodostua suojaavaa kromikalvoa. Lisäksi elektrolyytin kierrättäminen kennoissa tehtaan ollessa seis on to-

dennäköisesti haitallisempaa korroosion näkökulmasta kuin sen paikallaan seisottaminen, sillä tällöin kennoihin pääsee jatkuvasti lisää kuumaa hypokloriittia sisältävää elektrolyyttiä. [6]

5.3 Mittaus 3

Seisakeissa aikavälillä toukokuusta syyskuuhun otettiin näytteitä molemmilta tehtailta yhteensä viidessä eri seisakissa. Näytteitä kerättiin aiemman kolmen sijaan 10 kappaletta tyhjennyksen aikana, jotta rautapitoisuuden kehitystä voitaisi havainnoida tarkemmin. Näytteenotto pyrittiin ajoittamaan tasaisesti noin muutaman minuutin välein yhteensä noin 30 minuuttia kestävä tyhjennyksen ajalle. Lisäksi näyte numero 1 otettiin ennen tehtaan alasajoa, jotta saatiin selville rautapitoisuuden lähtötaso. Ennen alasajoa otetuista näytteistä analysoitiin lisäksi dikromaattipitoisuus, sillä kirjallisuudesta löytyneen tiedon perusteella pitoisuudella voisi olla vaikutusta korroosion määrään [11]. Tehtaan TIII-3 osalta saadut tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. TIII-3 tehtaalta mitatut tulokset

TIII-3	Cr 2,9	Cr 3,3	
pvm	28.5.2024	27.8.2024	keskiarvo
Fe	mg/l	mg/l	mg/l
Näyte 1	6,0	1,0	3,5
Näyte 2	6,0	9,8	7,9
Näyte 3	8,2	3,3	5,75
Näyte 4	8,9	11,0	9,95
Näyte 5	9,9	6,1	8,0
Näyte 6	12,0	4,4	8,2
Näyte 7	76,0	4,5	40,25
Näyte 8	53,0	6,7	29,85
Näyte 9	47,0	6,7	26,85
Näyte 10	33,0	25,0	29,0
Näyte 11	33,0	23,0	28,0
keskiarvo	28,7	10,05	19,38
keskihajonta	23,94	7,74	12,6
mediaani	22,5	6,70	18,4

Tuloksista nähdään, että jo rautapitoisuuden lähtötaso (näyte 1) on mittauskertojen välillä varsin erilainen. Liuksen rautapitoisuuteen vaikuttaa useampi tekijä, kuten aikaväli edelliseen happopesuun ja aiempien alasaajojen määrä, sillä aina tehtaasta pysähtyessä syystä tai toisesta korroosiota pääsee tapahtumaan. Seisakin tai muun pysäytyksen jälkeen liuksen rautapitoisuus nousee tyypillisesti hetkellisesti ja laskee noin parin viikon kuluessa takaisin normaalille tasolle (1-3 mg/l). Lasku johtuu liuksen jatkuvasta puhdistuksesta suodatuksen ja suotopuristimen avulla, sekä pieni osa raudasta poistuu tuotteen mukana.

Loput näytteistä on otettu kennosalin tyhjennyksen aikana. Näidenkin näytteiden osalta näytesarjojen välillä on selkeää eroa. Toukokuun näytesarjassa korkein pitoisuus osuu näytesarjan keskivaiheille (näyte 7), josta pitoisuudet lähtevät laskemaan sarjan loppua

kohti. Elokuun näytesarjassa korkeimmat pitoisuudet on taas mitattu viimeisissä näytteissä. Pitoisuus ei kuitenkaan nouse näytesarjan edetessä tasaisesti, vaan vaihtelee välillä 3-11 mg/l ennen viimeistä kahta näytettä. Tuloksista laskettiin myös keskiarvo, jonka perusteella rautapitoisuus olisi keskimäärin 19,38 mg/l tyhjennyksen jälkeen ja nousua alasajon jälkeen tulisi tällöin 15,88 mg/l. Tätä keskiarvoa kuitenkin nostaa merkittävästi toukokuun näytesarjassa mitatut muutamat selkeästi muita korkeammat tulokset (näytteet 7-9).

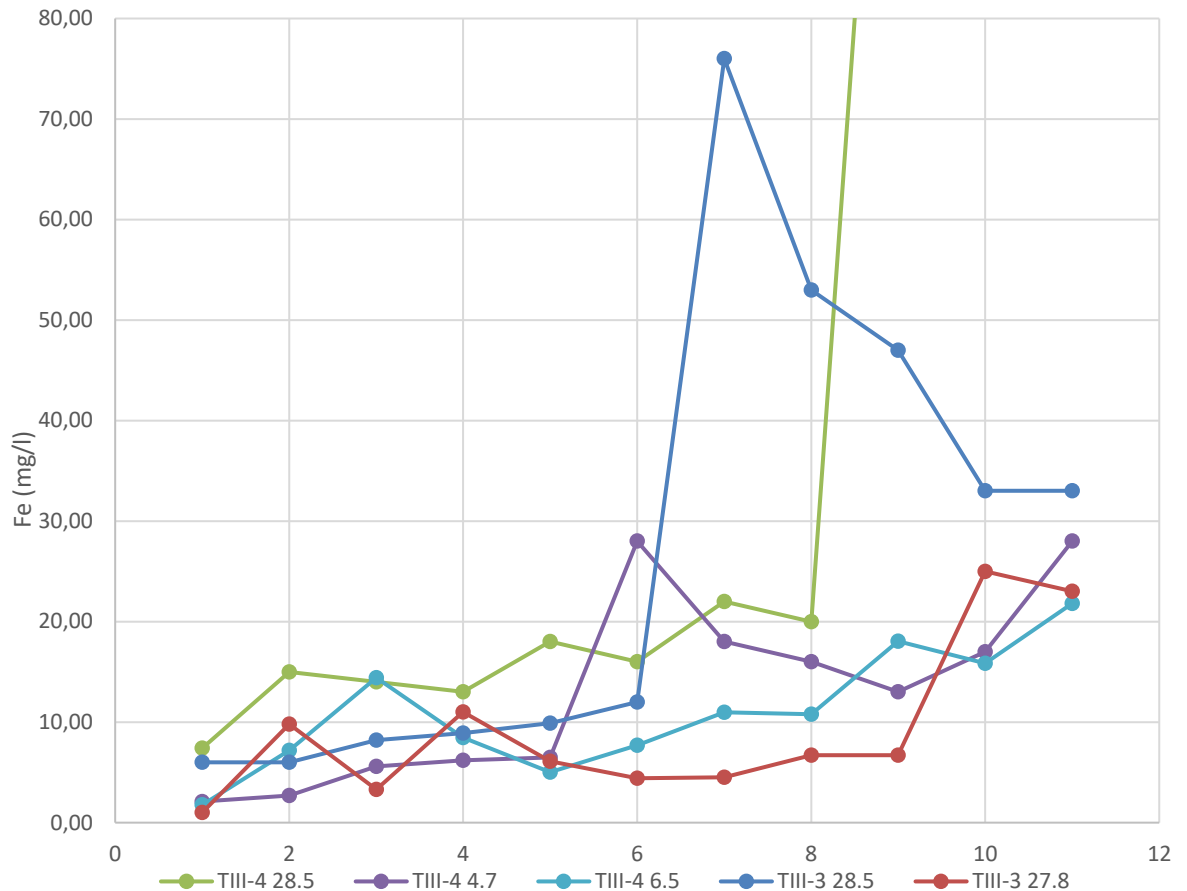
Myös näytteiden 1 ja 2 välillä on tyypillisesti selkeää eroa pitoisuuksissa, sillä liuos seisoo kennoissa noin 30 minuuttia ennen tyhjennyksen aloitusta, jolloin korroosiota ehtii tapahtua. Tätä eroa ei ole kuitenkaan havaittavissa kaikissa näytteissä, kuten huomataan 28.5 (ja 4.7 TIII-4 tehtaalta) otetuista näytteistä. Syy tähän voi olla esimerkiksi virhe näytteenotossa, sillä jos näyte on otettu aivan tyhjennyksen alussa ei liuos välttämättä ole peräisin kennoista, vaan putkistosta ennen näytteenottoa. Käytettävä putkisto on titania, joten siitä ei pääse irtoamaan rautaa korroosion seurauksena kuten kennoista.

Toiselta tehtaalta TIII-4 näytteitä otettiin kolmen seisakin yhteydessä, jotka ajoittuivat touko- ja heinäkuun välille. Tulokset on esitetty taulukossa 5 ja myös niissä on havaittavissa selkeitä eroja näytesarjojen välillä tehtaan TIII-3 tapaan.

Taulukko 5. TIII-4 tehtaalta mitatut tulokset.

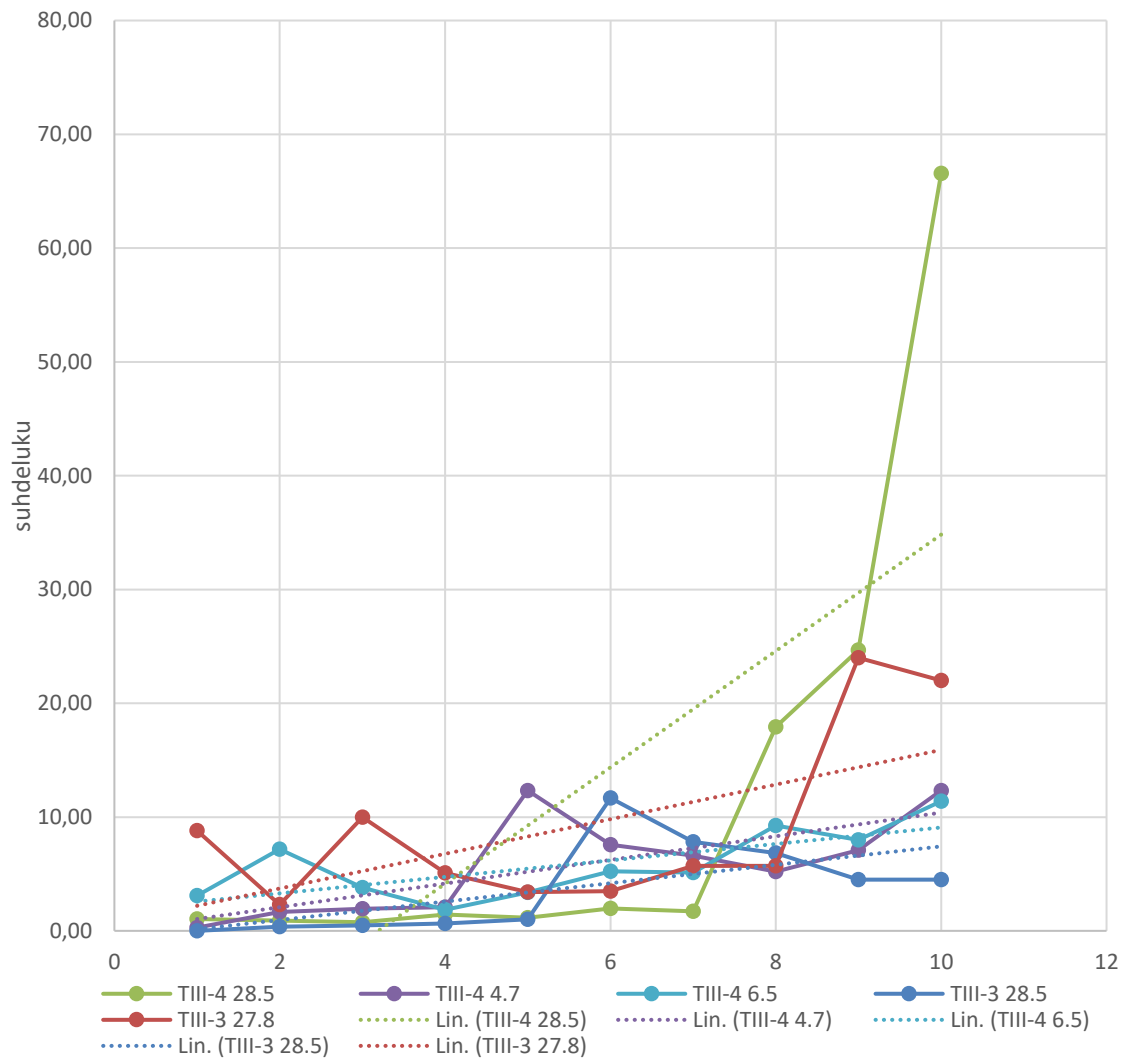
TIII-4	Cr 3,7	Cr 3,6	Cr 4,2	
pvm	6.5.2024	28.5.2024	4.7.2024	keskiarvo
Fe	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Näyte 1	1,76	7,4	2,10	3,75
Näyte 2	7,19	15,0	2,7	8,30
Näyte 3	14,4	14,0	5,6	11,33
Näyte 4	8,45	13,0	6,2	9,22
Näyte 5	5,02	18,0	6,5	9,84
Näyte 6	7,68	16,0	28	17,23
Näyte 7	10,98	22,0	18	16,99
Näyte 8	10,77	20,0	16	15,59
Näyte 9	18,04	140,0	13	57,01
Näyte 10	15,84	190,0	17	74,28
Näyte 11	21,81	500,0	28	183,27
keskiarvo	12,02	94,8	14,1	40,31
keskihajonta	5,36	155,6	9,05	55,09
mediaani	10,88	19,0	14,5	16,29

Tuloksista nähdään, että 28.5 otettu näytesarja eroaa merkittävästi muista. Tässä sarjassa korkein mitattu rautapitoisuuden arvo on 500 mg/l, kun muissa näytesarjoissa korkein arvo on alle 30 mg/l. Myös näistä tuloksista on laskettu keskiarvo. Yhden näytesarjan (28.5) selkeästi korkeammat tulokset nostavat keskiarvoa merkittävästi, eikä se siksi anna täysin todellista kuvaa pitoisuuden kehittymisestä. Tämä voidaan havaita myös siitä, että keskihajonta on tässä sarjassa selkeästi keskiarvoa suurempi. Tuloksista on laskettu myös mediaani, joka kuvaa todellista tilannetta keskiarvoa paremmin. Tuloksista piirretty kuvaaja (kuva 13) havainnollistaa hyvin eroja rautapitoisuuden kehityksessä.



Kuva 13. Tuloksista piirretty kuvaaja, joka havainnollistaa eroja näytesarjojen välillä

Osassa näytesarjoista (TIII-4 6.5, 28.5 ja TIII-3 27.8) pitoisuus nousee tyhjennyksen edessä niin, että pienimmät arvot havaitaan näytesarjan alussa ja suurimmat arvot viimeisissä näytteissä. Yhdessä näytesarjassa (TIII-3 28.5) suurin pitoisuus ajoittuu näytesarjan keskivaiheille, jonka jälkeen pitoisuus kääntyy laskuun. TIII-4 4.7 mitatussa sarjassa taas yhtä korkeat piikit osuvat niin näytesarjan keskivaiheille kuin loppuun. 28.5 (TIII-4) otetussa näytesarjassa viimeiset tulokset ovat niin paljon muita korkeampia, etteivät ne näy kuvaajassa, jotta muiden sarjojen kehityksen havainnointi onnistuu. Tulokset suhteutettiin myös lähtötasoon, sillä ensimmäisissä näytteissä oli sarjojen välillä merkittäviä eroja. Näin pyrittiin sulkemaan lähtötason vaikutus pois tuloksista, jotta näytesarjat ovat paremmin vertailukelpoisia keskenään. Näistä piirretty kuvaaja on esitetty kuvassa 14.



Kuva 14. Lähtötasoon suhteutetuista tuloksista piirretty kuvaaja

Kuvasta nähdään, että tulosten suhteuttaminen lähtötasoon tasoitti tulosten välistä hajontaa. Kaksi näytesarjaa viidestä eroaa silti selkeästi muista. Kolmen muun sarjan yksittäisten näytteiden välillä on edelleen selkeitä eroja ja edetessään näytesarjat kehittyvät hieman eri tavoin. Niistä piirretyt trendiviivat osuvat kuitenkin hyvin samoihin kohtiin kaaviossa ja niiden kulmakertoimet ovat lähes yhtä suuret. Nämä kolme näytesarjaa kehittyvät siis keskimäärin samaan tapaan.

5.4 Irronneen raudan määrä seisakin seurauksena

Saatujen tulosten perusteella pyrittiin laskemaan seisakin seurauksena katodeista irronneen raudan määrä. Vaihtelevien tulosten myötä realistisen arvon laskeminen irronneen raudan määrälle yhdessä seisakissa osoittautui hankalaksi. Muutamit selkeästi korke-

ammat tulokset nostivat erityisesti keskiarvoa merkittävästi. Lukuun ottamatta yhtä selkeästi korkeampia tuloksia sisältävää näytesarjaa (TIII-4 28.5) tulosten jakauma on varsin symmetrinen, sillä keskiarvo ja mediaani arvot ovat pääosin lähellä toisiaan, kuten taulukoista 4 ja 5 nähtiin. Erityisesti tämä pätee tehtaalla TIII-4 otettuihin kahteen muuhun näytesarjaan (6.5 ja 4.7). Tästä syystä voidaan olettaa mediaani arvojen kertovan todennukaisempaa kuvaa rautapitoisuudessa yhden seisakin aikana tapahtuvasta muutoksesta. Mitattujen pitoisuuksien perusteella laskettiin elektrolyytin sisältämän raudan määrä. Lasku suoritettiin kertomalla mitattu rautapitoisuus liuoksen tilavuudella. Mitatusta rautapitoisuudesta vähennettiin lisäksi elektrolyytin rautapitoisuus ennen alasajoa, jotta saatiin määritettyä pitoisuudessa tapahtunut muutos. Tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Seisakin seurauksena kennoista irronneeseen raudan määrä

	TIII-3			TIII-4		
Fe	keskiarvo (mg/l)	massa (kg)	muutos (kg)	keskiarvo (mg/l)	massa (kg)	muutos (kg)
Näyte 1	3,50	0,30		3,75	0,38	
Näyte 2	7,90	0,67	0,37	8,30	0,83	0,45
Näyte 3	5,75	0,49	0,19	11,33	1,13	0,76
Näyte 4	9,95	0,85	0,55	9,22	0,92	0,55
Näyte 5	8,00	0,68	0,38	9,84	0,98	0,61
Näyte 6	8,20	0,70	0,40	17,23	1,72	1,35
Näyte 7	40,25	3,42	3,12	16,99	1,70	1,32
Näyte 8	29,85	2,54	2,24	15,59	1,56	1,18
Näyte 9	26,85	2,28	1,98	57,01	5,70	5,33
Näyte 10	29,00	2,47	2,17	74,28	7,43	7,05
Näyte 11	28,00	2,38	2,08	183,27	18,33	17,95
keskiarvo	19,38	1,65	1,35	40,31	4,03	3,66
mediaani	18,40	1,56	1,27	16,29	1,63	1,25

Tuloksista nähdään, että yhden seisakin myötä rautaa poistettaisi kennoista noin 1,3 kilogrammaa tämän tutkimuksen perusteella. Tulos on varsin pieni, kun otetaan huomioon kaikkien kennojen katodien kokonaismassa, joka on yli 50 000 kg per tehdas. Tulosten perusteella laskettiin myös viimeisen vuoden aikana katodeista irronneen raudan määrä. Laskennassa huomioitiin kaikki vähintään 20 minuutin pituiset tehtaan pysähtymiset ja alasajot, joiden määrä kerrottiin yhdessä seisakissa irronneen raudan määrällä. Tulokset on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7.

	Alasajojen määrä vuodessa	Fe määrä /alasajo (kg)	Fe määrä /vuosi (kg)
TIII-3	12	1,27	15,20
TII-4	13	1,25	16,30

Kun otetaan huomioon kaikki edellisen vuoden aikana tapahtuneet seisakit ja muut alasajot, tarkoittaisi tämä vuodessa poistetun raudan määrän olevan 15,2 kg tehtaalla TIII-3 ja hieman enemmän eli 16,3 kg tehtaalla TIII-4. Prosenteissa tämä tarkoittaa molemmilla tehtailla noin 0,03 % katodien kokonaispainosta, sillä tehtaalla TIII-4 elektrolyysikennoja on hiukan enemmän.

5.5 Virhetarkastelu

Tuloksia analysoitaessa on otettava huomioon myös tutkimuksessa tapahtuneet mahdolliset virheet. Näytteenottopiste 2. hylättiin, sillä säiliöön lisättävien apuaineiden huomattiin vaikuttavan analyysitulokseen. Toisaalta näytteenottopisteeltä 1. otettujen näytteiden pitoisuuden huomattiin vaihtelevan kennosalin tyhjennyksen edetessä, mikä asetti haasteita todenmukaisen kokonaismuutoksen laskemiseen ja arviointiin, sekä edustavien näytteiden ottoon.

Vaikka näytteitä otettiin muutaman minuutin välein, vaihteli mitattu pitoisuus välillä reilustikin pelkästään kahden peräkkäisen näytteen välillä. Syynä tälle voisi olla kennojen pohjalle ajan myötä kerääntyvä rautasakka, joka lähtee vaihtelevasti liikkeelle ja vaikuttaa mitattuihin tuloksiin. Tämän rautasakan määrä vaihtelee, jonka takia sen vaikutusta tuloksiin on hyvin vaikea arvioida. Tässä tutkimuksessa ei löydetty keinoa erottaa luotettavasti pelkästään alasajon seurauksena irronneen raudan määrää tästä rautasakasta, vaan se vaatisi erilaista mittaustapaa. Rautasakan määrään kennojen pohjalla vaikuttaa

ainakin elektrolyytin sisältämien epäpuhtauksien määrä, happopesujen aikaväli ja pesujen välillä tapahtuneiden alasajojen määrä, minkä takia vakioarvon käyttäminen vaikutuksen eliminoimiseksi ei ole mahdollista.

Mittaukset suoritettiin teollisen kokoluokan tehtaalla, joten näytteenottoaikoja valittiin jo olemassa olevista putkistoista ja niiden asettamat rajoitteet huomioiden. Näytteenottoa ei siksi ollut mahdollista suorittaa varsinaiselta näytteenottoaikalta, jossa liuos virtaisi jatkuvasti. Näytteet otettiin tyhjennysventtiiliä avaamalla, mikä mahdollistaa virheet näytteenotossa, jos liuosta ei ole valutettu tarpeeksi pitkään edustavan näytteen saamiseksi. Lisäksi näytteitä oli mahdollista ottaa vain harvakseltaan ja näytteenotto suoritettiin useampien eri henkilöiden toimesta, mikä voisi aiheuttaa virheitä tuloksiin.

Näytteiden esikäsittelyllä on iso vaikutus tuloksiin, sillä raudan pitää olla liuenneena näytteeseen, jotta se havaitaan ICP:llä. Epäonnistunut tai virheellinen esikäsittely laskee mitattuja pitoisuuksia, sillä osa raudasta jää havaitsematta. Näytteiden analyysi ICP:llä aiheuttaa myös epävarmuutta, sillä erityisesti pieniä pitoisuuksia mitatessa menetelmä on herkkä. Lisäksi tutkimuksen alussa käytetty ICP hajosi, jonka takia loput näytteistä jouduttiin analysoimaan eri valmistajan laitteella. Tämä on myös huomioitava tuloksia analysoitaessa.

Kuten kirjallisuusselvityksessä käytiin läpi, voi katodien korroosion määrään ja laatuun vaikuttaa lukuisat eri tekijät liittyen pääosin elektrolyytin koostumukseen ja prosessiolosuhteisiin. Tuotantotahtia jatkuvasti säädeltäessä olosuhteet vaihtelevat, jolloin yksittäisten tekijöiden vaikutuksen arviointi on hyvin haastavaa. Rajalliset näytteenotto mahdollisuudet ja sen takia vähäinen näytemäärä vaikeuttavat tulosten analysointia entisestään, sillä mahdolliset virheet tai muut heilahdukset tuloksissa aiheuttavat suuremman vaikutuksen ja voivat siksi vääristää lopputulosta.

5.6 Tulosten analysointi

Tutkimuksessa näytteitä otettiin kahdelta eri näytteenottopisteeltä. Alun perin ajatuksena oli suorittaa näytteenotto ensisijaisesti kennoliuossäiliöiltä (mittaus 1), sillä sieltä saatavien näytteiden oletettiin kuvaavan paremmin rautapitoisuudessa tapahtunutta kokonaisuudesta. Saadut tulokset olivat kuitenkin ennako-oletusta pienempiä tai yhdessä näytteessä rautapitoisuus ei noussut ollenkaan. Pitoisuudet olivat pieniä myös toiselta näytteenottopisteeltä saatuihin tuloksiin verrattuna. Tähän vaikuttaa todennäköisesti säiliön pohjalle liuoksen puhdistuksen seurauksena jääneiden kemikaalien määrä ja aika. Tarkoittaen mitä kauemmin liuos on ehtinyt seisoa säiliössä ennen kierrätyksen päälle laittoa ja sen aikana ennen näytteenottoa, sekä mitä enemmän säiliön pohjalle on jäänyt

vanhoja kemikaaleja, sitä enemmän reaktioita ehtii tapahtua ja rauta saostua. Myöskään kierrätysaikaa ei voitu merkittävästi lyhentää, jotta liuos ehtii kunnolla sekoittua suuren liuostilavuuden myötä. Apuaineiden määrät ja suhteet säiliön pohjalla voivat vaihdella ja siksi mahdollisesti saostuneen raudan määrää ei pystytä ainakaan tässä tutkimuksessa määrittämään. Vaihtoehtoisesti onnistunut näytteenotto vaatisi ainakin säiliön huolellista puhdistusta aina ennen liuosten siirtoa sinne, mikä ei myöskään ollut mahdollista tämän tutkimuksen puitteissa. Näin ollen voidaan todeta kyseinen näytteenottopaikka epäsojiksi vaihtoehdoksi tähän tutkimukseen.

Mittauksissa 2 ja 3 näytteitä kerättiin kennosalin tyhjennyksen aikana, jolloin rautapitoisuus vaihteli näytesarjojen edetessä. Mittauksessa 2 havaittiin rautapitoisuuden kasvavan tyhjennyksen edetessä, joten otettujen näytteiden määrää päätettiin kasvattaa mittaukseen 3, jotta rautapitoisuuden kehitystä voitaisi havainnoida tarkemmin. Mittauksessa 3 pitoisuuksien kuitenkin havaittiin vaihtelevan hyvinkin paljon eri näytesarjojen välillä. Isojakin eroja oli havaittavissa heti lähtöarvoissa ja suurimpien arvojen välillä oli jopa satojen milligrammojen heitto. Pitoisuudet eivät myöskään kasvaneet kaikissa sarjoissa loppua kohti, kuten mittauksen 2 perusteella oli odotettavissa. Tämä hankaloitti tulosten tulkintaa, sillä näytesarjojen välillä ei ollut havaittavissa selkeää kaavaa. Erot tulosten välillä voivat johtua useista eri syistä. Näytteitä päästiin myös ottamaan vain seisakkien yhteydessä eli harvakseltaan, mikä rajoitti analysoitavien näytesarjojen määrää.

Mahdollisia syitä tuloksissa havaittuihin eroihin ovat näytteenottopaikan sopimattomuus, erot prosessiolosuhteissa ennen seisakkia ja putkistoon kertyvän rautasakan määrä sekä sen vaikutus tuloksiin. Lisäksi virheet näytteenotossa, näytteiden käsittelyssä ja analysoinnissa ovat mahdollisia. Tavoitteena oli mitata vain alasajon seurauksena tapahtuvan korroosion määrää, joten putkiston pohjalle ajan kanssa kertyvän rautasakan määrä ja sen vaikutus tuloksiin on suurin haaste, mikä pitäisi saada eliminoitua tuloksista. Tässä tapauksessa näytteet otettiin liuosten siirron aikana putkistosta, joka voi aiheuttaa vaihtelua tuloksiin, sillä kennojen pohjalta irtoaa vaihtelevasti rautasakkaa tyhjennyksen aikana. Niin kennojen kuin syöttöputkien pohjalle kertyy ajan myötä sakkaa, joka ei poistu täysin edes kennoja tyhjennettäessä tai vedellä huuhdeltaessa. Tällöin sakka vaikuttaa myös tässä tutkimuksessa saatuihin tuloksiin. Onkin hyvin hankala arvioida, kuinka suuri osa liuoksen mukana kulkeutuvasta raudasta on peräisin alasajon aiheuttamasta korroosiosta ja kuinka suuri osa on jo valmiiksi kennoihin ja putkiin kertynyttä sakkaa etenkin tyhjennyksen loppuvaiheessa. On havaittu, että sakkaa kertyy kennoihin enemmän, kun kennosalin tyhjennyksien ja happopesujen väli on pidempi, jolloin sakka ei pääse poistumaan kennoista. Sakan määrään vaikuttavat myös muut tekijät.

Näitä ovat ainakin prosessiolosuhteet, elektrolyytin epäpuhtauksien määrä ja pesujen välissä tapahtuvien tehtaan suunnittelemattomien pysähdysten määrät, jolloin korroosiota pääsee tapahtumaan. Epäpuhtauksista esimerkiksi sulfaatin on havaittu edistävän korroosiota ja näin myös rautasakan muodostumista jo 5 g/l pitoisuuksista ylöspäin [6].

Kuten jo sanottu myös prosessiolosuhteilla on vaikutusta, sillä sekä epäpuhtauksien määrä että dikromaattipitoisuus vaihtelevat liuoksessa ja voivat näin joko edistää tai heikentää tapahtuvaa korroosiota. Liuoksen dikromaattipitoisuutta seurataan säännöllisesti ja se mitattiin myös tässä työssä ennen tehtaan alasajoa. Pitoisuus vaihtelee noin välillä 3-4 g/l, niin tässä työssä mitatuissa tuloksissa kuin prosessissa tyypillisesti muutenkin. Kirjallisuuden perusteella korroosiota pitäisi tapahtua vähemmän, kun dikromaattipitoisuus on korkeampi [4, 25]. Tässä työssä mitattujen tulosten perusteella näin ei kuitenkaan tapahtunut eli korkeampi dikromaattipitoisuus ei tarkoittanut matalampia arvoja rautapitoisuudessa. Tähän vaikuttaa todennäköisesti se, että dikromaattipitoisuus oli mitattu vain juuri ennen alasajoa, vaikka todellisuudessa dikromaatin muodostaman korroosiota estävän vaikutuksen saavuttaminen vie aikaa. Näin ollen vain juuri ennen alasajoa otettujen tulosten perusteella ei voida arvioida vaikutusta luotettavasti. Pitoisuutta pitäisi seurata tarkemmin pidemmän aikaa ennen tehtaan alasajoa ja sen pitäisi pysyä suhteellisen vakaalla tasolla, jotta vaikutusta pystyttäisi arvioimaan. Lisäksi korroosioon vaikuttavat samanaikaisesti todennäköisesti useat eri tekijät, mikä hankaloittaa tutkimusta erityisesti teollisen kokoluokan laitoksessa, jossa tuotantotahti ja prosessiolosuhteet vaihtelevat. Tällöin on hankalampaa arvioida yksittäisten tekijöiden vaikutusta korroosioon, sillä muut tekijät pitäisi joko eliminoida tai pitää vakaana. Tämä koskee dikromaattipitoisuuden lisäksi muidenkin tekijöiden, kuten elektrolyytin epäpuhtauksien esimerkiksi natriumsulfaattipitoisuuden vaikutuksen arvioimista. Jotta eri tekijöiden vaikutuksia korroosioon päästäisi tutkimaan tarkemmin, tarvittaisi ensin luotettava menetelmä korroosion määrän mittaamiseksi alasajon seurauksena, mikä olikin tämän työn tavoitteena.

Aiemmillä seisakeilla ja tripeillä on myös vaikutusta tuloksiin, sillä niiden jälkeen rautapitoisuus nousee hetkellisesti. Tämä aiheutti mahdollisesti muita korkeammat lähtöarvot 28.5 mitatuissa tuloksissa, sillä viikko ennen seisakkia molemmat tehtaat pysähtyivät sähkökatkon seurauksena. Kyseisissä tuloksissa on mitattu muutenkin suurimmat pitoisuudet muihin näytesarjoihin verrattuna. Sähkökatkon seurauksena tehdas pysähtyy nopeasti suuremmasta virrasta kuin alasajo tilanteessa ja elektrolyytti seiso i kennoissa tavallista kauemmin. Tällöin myös korroosiota olisi ehtinyt tapahtua mahdollisesti tavallista enemmän. Tämä on ainut löydetty selkeä eroavaisuus muihin tuloksiin, mutta voi olla myös sattumaa ja johtua muista syistä. Tehtaiden välinen ero kyseisissä tuloksissa on varsin suuri ja suurimmat pitoisuudet painottuvat eri vaiheille näytesarjoja, mikä viittaa

ennemmin muihin syihin kuin sähkökatkon aiheuttamiin vaikutuksiin. Kirjallisuudessa on kuitenkin havaittu mahdollisuus yllättävän alasajon aiheuttamasta suuremmasta korroosiosta suunniteltuun alasajoon verrattuna. Tämä perustuu katodisen suojauksen yllättävään poistumiseen ja mahdolliseen virran epätasaiseen jakautumiseen katodeilla. [4]

Saadut tulokset suhteutettiin myös lähtötasoon, sillä jo lähtöarvoissa oli selkeää vaihtelua mittauskertojen välillä. Tämä tasoitti hieman tuloksissa havaittua hajontaa, mutta silti kaksi viidestä näytesarjasta erosi selkeästi muista. Muut näytesarjat käyttäytyivät samankaltaisesti, sillä niistä piirrettyjen lineaaristen trendiviivojen kulmakertoimet ovat samankaltaiset. Nämä kolme sarjaa (TIII-3 28.5, TIII-4 6.5 ja 4.7) kuvaavat todennäköisesti parhaiten pitoisuuden todellista kehitystä. Kaikkien tulosten välinen hajonta on kuitenkin hyvin suurta, eikä selkeää syytä tälle pystytty määrittämään. Vaadittaisi huomattavasti suurempi määrä mittauskertoja, jotta tuloksia pystyttäisi analysoimaan tarkemmin ja niistä voitaisi vetää tarkempia johtopäätöksiä. Tällöin myös mahdollisten virheiden tai yksittäisten heilahdusten vaikutus jäisi vähäisemmäksi. Lisäksi rautapitoisuuden kehityksestä voitaisi suuremman joukon avulla löytää mahdollisesti selkeämpi kaava.

Mitatuista pitoisuuksista laskettiin seisakin seurauksena irronneen raudan määrä. Saatu tulos on odotettua pienempi, sillä kokemuksen perusteella jopa kokonaisia katodilevyjä on havaittu hävinneen kennonvaihdon yhteydessä tai katodit ovat ohentuneet selkeästi alkuperäisestä paksuudestaan. Tulokseksi saatiin, että rautaa irtoaisi noin 0,03 % katodien kokonaispainosta vuodessa. Kennonvaihto suoritetaan tyypillisesti noin 10 vuoden välein, mikä tarkoittaisi tässä ajassa noin 0,3 %:a. Tämä vaikuttaa hyvin pieneltä määrältä. Tuloksessa on lisäksi mukana kennojen pohjalle mahdollisesti kertyneen rautasakan määrä, kuten aiemmin on käyty läpi, minkä takia tulos ei täysin kuvaa pelkästään alasajon seurauksena irronneen raudan määrää. Mahdollisia syitä odotettua pienemmälle tulokselle on useita. Näitä ovat mittausmenetelmän luotettavuus, mahdolliset virheet, sekä muiden korroosiota aiheuttavien tekijöiden vaikutus, joita ei tässä tutkimuksessa huomioitu. Alasajon lisäksi katodien korroosiota voi tapahtua ainakin kennoille tehtävän happopesun yhteydessä sekä kennojen tyhjennyksen myötä niiden täytyessä ilmallalla. Tällöin ilman happi ja kennoihin jäävä kosteus muodostavat otolliset olosuhteet korroosiolle. Näiden tekijöiden aiheuttaman korroosion määrää ei ole kuitenkaan tutkittu juurikaan, joten on hankala arvioida kuinka suuren osan korroosiosta ne aiheuttavat suhteessa alasajon aiheuttamaan korroosioon.

Kokonaisuudessaan voidaan todeta, ettei työssä tutkittu mittausmenetelmä ole sopiva alasajon seurauksena tapahtuvan korroosion mittaamiseen sellaisenaan. Mittauskertoja

tarvittaisi reilusti enemmän, jotta rautapitoisuuden kehitykselle voitaisi löytää edes jollainlailla luotettava keskiarvo. Tuloksissa havaittiin suurtakin hajontaa, jonka syitä ei tiedetä varmasti. Tutkimusta suoritettiin teollisen kokoluokan laitoksessa, jossa tuotantoahti ja prosessiolosuhteet vaihtelevat, mikä vaikuttaa tuloksiin ja asettaa omat haasteensa. Pienen näytemäärän seurauksena yksittäiset heilahdukset tai virheet korostuvat ja voivat siten vääristää tuloksia. Vaikka mittauskertoja lisättäisi jatkossa merkittävästi ja pitoisuuden kehitykselle löydettäisi jonkinlainen perustaso, ei se silti poistaisi kennojen pohjalle kertyneen rautasakan vaikutusta tuloksiin. Tällöin saadut tulokset eivät kuvaa pelkästään alasajon seurauksena tapahtuneen korroosion määrää.

Mittausmenetelmän kehitystä olisikin syytä jatkaa jatkotutkimuksilla. Mittausajankohtaa muuttamalla kennojen pohjalle kertyneen rautasakan vaikutusta tuloksiin saataisi todennäköisesti vähennettyä. Sen sijaan, että näytteet otettaisi vasta kennosalia tyhjennettäessä noin 30 minuuttia alasajon jälkeen, niitä voitaisi ottaa tuon 30 minuutin aikana. Korroosio tapahtuu pääosin tänä aikana, sillä reaktioiden myötä hapettavan hypokloriitin määrä liuoksessa laskee jatkuvasti [25]. Kun kennoja ei vielä tyhjennetä, rautasakka ei vaikuta tuloksiin, kuten tyhjennyksen yhteydessä. Haasteena on edustavan näytteenototavan löytäminen, sillä yleensä kennosalin kierrätys pysäytetään pian alasajon jälkeen. Seisovasta liuoksesta on hankala ottaa edustavaa näytettä, kun liuostilavuus on suuri (noin 100 m³) ja korroosio ei välttämättä tapahdu tasaisesti kaikissa kennoissa. Liuosta voitaisi kierrättää alasajon jälkeen näytteenoton mahdollistamiseksi. Kirjallisuuden perusteella tämä voisi edistää korroosiota, mutta asiaa ei ole todistettu tutkitusti [6]. Laboriomittakaavassa voitaisi miettiä esimerkiksi prosessilaitteiden huolellista puhdistusta alasajojen välissä. Erilaiset mittaustavat olisivat myös mahdollisia, kuten katodien punnitseminen tai mittaaminen ennen ja jälkeen alasajon. Teollisen kokoluokan laitoksessa tämä ei ole kuitenkaan mahdollista ja tutkimusta suoritetaan tuotannonehdoilla, mikä osoittautui haasteeksi tässä työssä.

6. YHTEENVETO

Natriumkloraattitehtaan alasajo aiheuttaa katodien syöpymistä, mikä rajoittaa tehtaiden pysäytysmahdollisuuksia, lyhentää katodien käyttöikää ja vaikuttaa virtahyötysuhteeseen. Tapahtuvan korroosion määrään ja tyyppiin vaikuttavat useat tekijät. Näistä merkittävimpiä kirjallisuusselvityksen perusteella ovat elektrolyytin dikromaatti-, sulfaatti- ja hypokloriittipitoisuudet, lämpötila sekä alasajokäytännöt.

Erityisesti elektrolyytin korkeampi dikromaattipitoisuus vähentää korroosiota tiettyyn rajaan asti (6 g/l). Tämä johtuu katodien pinnalle muodostuvasta paksummasta kromihydroksidikalvosta, joka ehkäisee korroosiota. Elektrolyytin korkeampi sulfaattipitoisuus sitä vastoin edistää korroosiota, joten sen tulisi olla mahdollisimman alhainen korroosion näkökulmasta. Myös mahdollisimman matala hypokloriittipitoisuus alasajon aikana vähentää korroosiota, sillä tällöin elektrolyytissä on vähemmän hapettavaa ainetta aiheuttamassa syöpymistä. Optimaalista lämpötilaa (kirjallisuudessa 71 C) ylläpitämällä estetään liian matalan tai korkean lämpötilan aiheuttamat haitalliset vaikutukset.

Erilaisilla alasajokäytännöillä voidaan mahdollisesti vähentää tapahtuvaa korroosiota. Nykyinen pysäytys käytäntö on hyvin nopea, mikä ei välttämättä ole ideaali. Hitaammilla alasajokäytännöillä voitaisi hyödyntää esimerkiksi katodista suojausta ja ehkäistä siten korroosiota. Tutkimusten perusteella hypokloriitti hajoaa elektrolyytistä noin 40 minuutissa alasajon jälkeen, jolloin elektrolyytin pahin hapettava vaikutus poistuu. Tätä tulisi hyödyntää uusia käytäntöjä suunniteltaessa. Jotta erilaisia alasajokäytäntöjä ja muita korroosioon vaikuttavia tekijöitä pystytään tutkimaan jatkossa tarkemmin, tarvitaan ensin luotettava menetelmä alasajon seurauksena tapahtuvan korroosion mittaamiseksi.

Tutkimuksen kokeellisessa osassa pyrittiin selvittämään tätä menetelmää teollisen kokoluokan laitoksessa mittaamalla elektrolyytin rautapitoisuutta alasajon jälkeen. Mittauksia suoritettiin kahdesta eri näytteenottopisteestä useissa näytesarjoissa. Saadut tulokset olivat vaihtelevia, minkä takia suorien johtopäätösten vetäminen niistä on hankalaa. Tulosten perusteella voidaan kuitenkin todeta elektrolyytin rautapitoisuuden kasvavan moninkertaisesti alasajon jälkeen ja pitoisuuden vaihtelevan merkittävästi eri alasajokerrojen välillä. Syynä tähän on ainakin kennojen pohjalle ajan myötä kertyvä rautasakka, joka vaikuttaa tuloksiin. Saadut tulokset eivät tästä syystä kuvaa pelkästään alasajon seurauksena tapahtuvan korroosion määrää, sillä kennoihin jo ennen alasajoa kertyneen raudan osuutta tuloksista ei pystytty tässä tutkimuksessa määrittämään.

Tutkittu mittausmenetelmä ei sellaisenaan sovellu luotettavaan katodien korroosion määrän arviointiin natriumkloraatitehtaan alasajossa. Edustavien tulosten saamiseksi mittaustapa vaatisi lisää kehitystä ja mittauskertoja tarvittaisi merkittävästi enemmän. Tutkimusta suoritettiin teollisen kokoluokan laitoksessa, mikä asettaa omat haasteensa. Katodien korroosioon vaikuttavat lukuisat tekijät ja niiden vaikutusten arviointi on entistä haasteellisempaa, kun tuotantotehoa säädellään jatkuvasti ja prosessiolosuhteet vaihtelevat sen mukana. Myös mittausmahdollisuuksia on rajallisesti, kun tehtaan ylimääräisiä alasajoja pyritään välttämään.

LÄHTEET

- [1] Työterveyslaitos. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: Natriumkloraaatti, [Internet]. Päivitetty 12.08.2022, [Viitattu: 11. tammikuuta 2025]. Saatavissa: <https://ova.ttl.fi/natriumkloraaatti>
- [2] Cornell A. Chlorate synthesis cells and technology. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. New York: NY: Springer New York; 2014. s. 181–187.
- [3] European Commission. The BAT (Best Available Techniques) Reference Document (BREF). Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others (LVIC-S). 2007.
- [4] Hedenstedt K. Energy efficiency in the sodium chlorate process, from electrocatalysis to pilot plant investigations. Doctoral thesis. [Gothenburg, Sweden]: University of Gothenburg; 2017.
- [5] Burney HS. Chlor-alkali and Chlorate Technology. The Electrochemical Society; 1999.
- [6] Hedenstedt K, Simic N, Wildlock M, Ahlberg E. Current efficiency of individual electrodes in the sodium chlorate process: a pilot plant study. *J Appl Electrochem*. 1. syyskuuta 2017;47(9):991–1008.
- [7] Nylén L. Influence of the electrolyte on the electrode reactions in the chlorate process. Doctoral thesis. [Stockholm, Sweden]: KTH Royal Institute of Technology; 2008.
- [8] Cornell, A. Chlorate Cathodes and Electrode Design. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. New York: NY: Springer New York; 2014. s. 175–181.
- [9] Gomes A. Selectivity in the chlorate process: Hydrogen evolution and hypochlorite reduction on chromium oxide/hydroxide. Doctoral thesis. [Gothenburg, Sweden]: University of Gothenburg; 2018.
- [10] Cornell A, Lindbergh G, Simonsson D. The effect of addition of chromate on the hydrogen evolution reaction and on iron oxidation in hydroxide and chlorate solutions. *Electrochimica acta*. 1992;37(10):1873–81.
- [11] Endrődi B, Simic N, Wildlock M, Cornell A. A review of chromium(VI) use in chlorate electrolysis: Functions, challenges and suggested alternatives. *Electrochimica Acta*. 20. huhtikuuta 2017;234:108–22.
- [12] Jackson J, Zhao M, inventors; Jackson John R. assignee. Low energy chlorate electrolytic cell and process. United States patent application US 10/601,602. 20. tammikuuta 2005.
- [13] Karlsson R. Theoretical and experimental studies of electrode and electrolyte processes in industrial electrosynthesis. Doctoral thesis. [Stockholm, Sweden]: KTH Royal Institute of Technology; 2015.

- [14] Uhlig HH, Revie RW. Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering, fourth edition. 4th ed. Wiley; 2008.
- [15] Kettunen P, Mäntylä T, Siitonen P. Korroosioilmiöt. Tampere: Tampereen teknillinen korkeakoulu; 1989. (Opintomoniste / Tampereen teknillinen korkeakoulu, 122).
- [16] Lukkari J, Kyröläinen A, Kauppi T. Hitsauksen materiaalioppi. Osa 1, Metalliopin perusteet, terästen luokittelu ja valmistus, rakenneterästen käyttäytyminen hitsauksessa, murtuminen ja korroosio. Helsinki: Suomen Hitsausteknillinen Yhdistys r.y.; 2016. (Metalliopin perusteet, terästen luokittelu ja valmistus, rakenneterästen käyttäytyminen hitsauksessa, murtuminen ja korroosio).
- [17] Korroosio ja sen estäminen: Täydennyskoulutuskurssin julkaisu. Pori: Porin teknillinen seura; 1962.
- [18] Electrochemistry Encyclopedia -- Electrochemistry of corrosion [Internet]. [viitattu 12. tammikuuta 2025]. Saatavissa: <https://knowledge.electrochem.org/encycl/art-c02-corrosion.htm>
- [19] Mäntylä T, Kettunen P. Hapettuminen ja korroosio. Tampere: Tampereen teknillinen korkeakoulu; 1980. (Opintomoniste / Tampereen teknillinen korkeakoulu, 64).
- [20] Kyröläinen A, Lukkari J, Metalliteollisuuden keskusliitto. Ruostumattomat teräkset ja niiden hitsaus. 2. p. Helsinki: Metalliteollisuuden keskusliitto; 2002.
- [21] Patterson K, Barker, Walsh F, Walshbath F. ELECTROCHEMICAL AND PHYSICAL TECHNIQUES IN SUPPORT OF THE CONSERVATION OF HISTORIC VESSELS IN THE SOLENT. 2002.
- [22] Korroosionesto: Esiintymismuodot [Internet]. [viitattu 9. maaliskuuta 2024]. Saatavissa: http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/kunnossapito/mekaniikka_f2_korroosionesto_esiintymismuodot.html
- [23] Metalleihin KVE, Sekä K, Ehkäisyä K. KORROOSIO JA METALLIT. [viitattu 12. tammikuuta 2025];(21). Saatavissa: <https://peda.net/ksao/oppimisymp%C3%A4rist%C3%B6/koulutusalat/tjla/alv/lentokoneasentaja/lph/m6mjt/6-4-korroosio/mod-6-4-korroosio:file/download/51cc9c07192f6564d8185bd1c7875293d97166db/6.4%20KORROOSIO.pdf>
- [24] Hardee KL, Mitchell LK. The Influence of Electrolyte Parameters on the Percent Oxygen Evolved from a Chlorate Cell. J Electrochem Soc. 1. marraskuuta 1989;136(11):3314–8.
- [25] Wulff J, Cornell A. Cathodic current efficiency in the chlorate process. Journal of applied electrochemistry. 2007;37(1):181–6.
- [26] Génin JMR, Bourrié G, Trolard F, Abdelmoula M, Jaffrezic A, Refait P, ym. Thermodynamic Equilibria in Aqueous Suspensions of Synthetic and Natural Fe(II)–Fe(III) Green Rusts: Occurrences of the Mineral in Hydromorphic Soils. Environmental science & technology. 1998;32(8):1058–68.
- [27] Bacon A, Muret F. Minimizing sodium chlorate production costs. ELTECH Systems Corporation. Esitetty 2005 kloori/klooraatti seminaarissa, Cleveland, Ohio.

- [28] Hedenstedt K, Simic N, Wildlock M, Ahlberg E. Kinetic study of the hydrogen evolution reaction in slightly alkaline electrolyte on mild steel, goethite and lepidocrocite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 15. joulukuuta 2016;783:1-7.
- [29] Hypochlorite. Corrosionpedia [Internet]. [viitattu 10. syyskuuta 2024]. Saatavissa: <https://www.corrosionpedia.com/definition/658/hypochlorite>
- [30] Hedenstedt K, Gomes ASO, Busch M, Ahlberg E. Study of Hypochlorite Reduction Related to the Sodium Chlorate Process. *Electrocatalysis*. 1. heinäkuuta 2016;7(4):326–35.
- [31] AkzoNobel Pulp and Performance Chemicals. ANALYSIS OF ALTERNATIVES Public Version [Internet]. [viitattu 5. syyskuuta 2024]. Saatavissa: <https://echa.europa.eu/documents/10162/ee37613b-8399-4614-bdea-8300d8f87f64>
- [32] Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: Natriumdikromaatti [Internet]. [viitattu 9. syyskuuta 2024]. Päivitetty 01.11.2024. Saatavissa: <https://ova.ttl.fi/natriumdikromaatti>
- [33] Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1907/2006, annettu 18 päivänä joulukuuta 2006, kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista (REACH), Euroopan kemikaaliviraston perustamisesta, direktiivin 1999/45/EY muuttamisesta sekä neuvoston asetuksen (ETY) N:o 793/93, komission asetuksen (EY) N:o 1488/94, neuvoston direktiivin 76/769/ETY ja komission direktiivien 91/155/ETY, 93/67/ETY, 93/105/ETY ja 2000/21/EY kumoamisesta (ETA:n kannalta merkityksellinen teksti)ETA:n kannalta merkityksellinen teksti [Internet]. 6. elokuuta 2023. [viitattu 10. elokuuta 2024] Saatavissa: <http://data.europa.eu/eli/reg/2006/1907/2023-08-06/fin>
- [34] Tidblad AA, Martensson J. *In situ* ellipsometric characterization of films formed by cathodic reduction of chromate. *Electrochimica acta*. 1. tammikuuta 1997;42(3):389–98.
- [35] Tidblad AA, Lindbergh G. Surface analysis with ESCA and GD-OES of the film formed by cathodic reduction of chromate. *Electrochimica acta*. 1. tammikuuta 1991;36(10):1605-10.
- [36] Viswanathan K, Tilak BV. Chemical, electrochemical, and technological aspects of sodium chlorate manufacture. *Journal of the Electrochemical Society*. 1984;131(7):1551–9.
- [37] Mass-Tech Controls Pvt. Ltd. Polarization Rectifier [Internet]. [viitattu 16. tammikuuta 2025]. Saatavissa: <https://www.masstechcontrols.com/polarization-rectifier.html>
- [38] McKetta JJ, Cunningham WA. *Encyclopedia of chemical processing and design*. New York: Dekker; 1976.
- [39] Kemira Chemicals Oy. Kennoliuosten, suodatettujen liuosten ja kiteisten kloraatien määrittäminen, sisäinen ohje. 29 joulukuuta 2016.
- [40] Jaarinen S, Niiranen J. *Ammattienedistämislaitos. Laboratorion analyysitekniikka : laatu, spektrometria, kromatografia*. Helsinki: Edita; 2008.

- [41] Agilent Technologies. Agilent 700 Series ICP Optical Emission Spectrometers User Manual [Internet]. [viitattu 28. marraskuuta 2024]. Saatavissa: https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/8510230100_700SeriesICP_UserManual.pdf
- [42] Varian 720-ES ICP Optical Emission Spectrometer - ALT | American Laboratory Trading [Internet]. [viitattu 28. lokakuuta 2024]. Saatavissa: <https://americanlaboratorytrading.com/lab-equipment-products/varian-720-es-icp-optical-emission-spectrometer-10974/>