

Otsonin vaikutus materiaalien korroosionkestävyyteen Kirjallisuustutkimus

Pekka Pohjanne
VTT Valmistustekniikka



ISBN 951-38-5080-3

ISSN 1235-0605

Copyright © Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) 1996

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 4374

Statens tekniska forskningscentral (VTT), Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 4374

Technical Research Centre of Finland (VTT), Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Valmistustekniikka, Käyttötekniikka, Kemistintie 3, PL 1704, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 7002

VTT Tillverkningsteknik, Driftsäkerhetsteknik, Kemistvägen 3, PB 1704, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 7002

VTT Manufacturing Technology, Operational Reliability, Kemistintie 3, P.O.Box 1704,
FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 7002

Tekninen toimitus Kerttu Tirronen

VTT OFFSETPAINO, ESPOO 1996

Pohjanne, Pekka. Otsonin vaikutus materiaalien korroosionkestävyyteen. Kirjallisuustutkimus. Espoo 1996, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita - Meddelanden - Research Notes 1805. 54 s.

UDK 661.94:66.018.8:66.018
Avainsanat ozone, corrosion, corrosion resistance, degradation, liquids, utilization, paper industry, bleaching, steels, carbon steels, stainless steels, austenitic steels, copper, titanium, nickel, plastics, elastomers

TIIVISTELMÄ

Otsonivalkaisun käyttö sellutehtaiden valkaisuissa on lisääntynyt kloorikemikaalien käytön vähentämisen takia. Otsonia on käytetty menestyksellisesti sekä ECF-valkaisuissa (Elementary Chlorine Free) että TCF-valkaisuissa (Total Chlorine Free). Otsoni sopii myös vedenkäsittelykemikaaliksi, koska se estää ja tuhoaa hyvin tehokkaasti bakteeri- ja leväkasvustoa. Lisäksi otsonia käytetään teollisuuden ja jätevesilaitosten poistoilman käsittelyyn, ruuan sterilointiin sekä tekstiilien valkaisuun.

Otsonin kemiallisista ominaisuuksista tärkein on kyky toimia hapettimena. Se onkin yleisesti käytetyistä valkaisu- ja vedenkäsittelykemikaaleista voimakkain hapetin.

Valtaosa kirjallisuudessa esitetyistä tuloksista käsittelee vedenkäsittely- ja jäähdytysvesilaitteiden materiaaliongelmiä. Kirjallisuudesta saatavat tiedot otsonin vaikutuksesta eri materiaalien korroosionkestävyyteen ovat ristiriitaisia. Ristiriitaiset tulokset johtuvat todennäköisesti siitä, että valtaosa kokeista on suoritettu todellisissa käyttöolosuhteissa, jolloin otsonipitoisuuksien ohella eroja on ollut myös muissa ympäristömuuttujissa. Materiaalinvalinnassa otsoniolosuhteisiin on olennaista ottaa huomioon, onko kyseessä otsonipitoinen kuiva kaasu, otsonipitoinen kostea kaasu vaiko liuos, joka sisältää otsonia.

Perinteisillä AISI 304L- ja 316L-tyyppisillä ruostumattomilla teräksillä on hyvä korroosionkestävyys sekä otsonipitoisissa vesiliuoksissa että otsonipitoisissa kaasuisissa. Otsonaattoreiden ja otsonilaitosten rakennemateriaaleina käytetään yleisesti juuri austeniittisia AISI 304L- ja 316L-tyyppisiä ruostumattomia teräksiä.

Otsonipitoisissa vesiliuoksissa on runsaasti seostettujen austeniittisten ruostumattomien terästen ja duplex-ruostumattomien terästen yleisen korroosion kestävyys huonompi kuin AISI 304- ja AISI 316-terästen. Mikäli otsonipitoisissa liuoksissa on paljon klorideja, on mahdollista, että perinteisten AISI 304L- ja 316L-terästen käytettävyyttä rajoittaa niiden huono piste- ja rakokorroosionkestävyys. Otsonipitoisiin paljon klorideja sisältäviin käyttöympäristöihin onkin ehdotettu käytettäväksi runsaammin seostettuja ruostumattomia teräksiä, joilla on kloridiliuoksissa parempi paikallisen korroosion kestävyys kuin perinteisillä AISI 304L- ja 316L-teräksillä.

Luonnonkumia sisältävät tiivisteet ym. komponentit eivät sovellu otsonia sisältäviin käyttöympäristöihin, koska otsoni reagoi erittäin voimakkaasti kaikkien orgaanisten aineiden kanssa. Muovimateriaaleista ainakin PTFE (teflon), PVDF, ECTFE (halar), vinyyliesteri ja PVC kestävät hyvin sekä kaasumaista kuivaa ja kosteaa otsonia että otsonia sisältäviä vesiliuoksia. Myös osa synteettisistä kumeista kestää otsonia.

Hiiliterästen ja kupariseosten korroosionkestävyys jäähdytysvesiympäristöissä, joiden pH-arvot ovat 8,5...9,1 ja lämpötilat 20...40 °C, on riippuvainen pääasiassa käyttöympäristön veden koostumuksesta eikä liuoksen otsonipitoisuudesta, $O_3 < 1$ mg/l. Otsoni kiihdyttää hiiliterästen ja kupariseosten syöpymistä erityisesti liuoksissa, joissa materiaalien pinnoille ei muodostu pysyviä sähköä johtamattomia kerrostumia.

ALKUSANAT

Tässä raportissa esitetään kirjallisuuteen perustuva yhteenveto otsoniliuoksista korroosioympäristönä ja otsonin vaikutuksista erityyppisten materiaalien korroosionkestävyyteen.

Selvitys on tehty osana VTT:n tutkimusohjelman Materiaali- ja laitetekniset kysymykset puunjalostusteollisuuden suljetuissa vesikiertoissa valkaisimo-osa-projektia.

Tutkimusta on ohjannut johtoryhmä, johon kuuluvat Anja Klarin A. Ahlström Oy (pj. 20.5.1996 asti), Jari Liimatainen Rauma Materials Technology Oy, Juhani Luntamo Sunds Defibrator Pori Oy (vpj.), Hannu Martikainen Rauma Oy, Bertel Myréen Jaakko Pöyry Oy, Raimo Levonmaa Outokumpu Polarit Oy, Raimo Rasimus Keskuslaboratorio Oy, Ossi Tolonen Valmet Automation Kajaani Oy, Kari Vierimaa Neles-Jamesbury Oy, Heikki Kleemola ja Kenneth Holmberg VTT Valmistustekniikka sekä asiantuntijoina Irina Aho-Mantila (siht.), Tero Hakkarainen, Pekka Pohjanne ja Outi Hyökyvirta VTT Valmistustekniikka.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ.....	3
ALKUSANAT	5
1 JOHDANTO	7
2 OTSONILIUOSTEN VESIKEMIA	7
2.1 OTSONIN VALMISTUS.....	8
2.2 OTSONIN LIUKOISUUS.....	10
2.3 OTSONIN KEMIALLISET OMINAISUUDET	12
3 OTSONIN KÄYTTÖ PUUNJALOSTUSTEOLLISUUDESSA	15
4 OTSONIVALKAISUN OLOSUHTEET	17
4.1 MASSAN SAKEUS.....	17
4.2 OTSONIVAIHEEN SIIJOITUS	18
4.3 OTSONIN SYÖTTÖ.....	18
4.4 REAKTIOAIKA.....	19
4.5 LÄMPÖTILA	19
4.6 pH-ARVO.....	19
4.7 LISÄAINEIDEN KÄYTTÖ	19
5 OTSONIN VAIKUTUS MATERIAALIEN KORROOSION- KESTÄVYYTEEN	22
5.1 LIUKSEN OTSONIPITOISUUS JA REDOX-POTENTIAALI	23
5.2 HIILITERÄKSET.....	25
5.3 RUOSTUMATTOMAT TERÄKSET.....	30
5.4 KUPARI JA KUPARISEOKSET	38
5.5 MUUT MATERIAALIT	44
5.5.1 Titaani ja titaaniseokset.....	44
5.5.2 Nikkeli ja nikkelseokset.....	44
5.5.3 Muovit ja kumit.....	45
5.5.4 Muut materiaalit.....	45
6 YHTEENVETO	49
KIRJALLISUUSVIITTEET.....	51

1 JOHDANTO

Puunjalostusteollisuudessa on otsonin käyttöä massan valkaisuun tutkittu jo yli sata vuotta, ja ensimmäinen valkaisua koskeva patentti on Yhdysvalloista vuodelta 1871 (Ryynänen 1992). Vasta viime aikoina otsonivalkaisusta on tullut kaupallisesti merkittävä prosessi. Otsonivalkaisu on tullut ajankohtaiseksi sen takia, että nykyisin pyritään vähentämään kloorikemikaalien käyttöä tai pääsemään niistä kokonaan eroon. Otsonia on käytetty menestyksellisesti sekä ECF-valkaisussa (Elementary Chlorine Free) että TCF-valkaisussa (Total Chlorine Free). ECF-valkaisussa otsoni on korvannut kaasukloorin (Gottlieb et al. 1994). TCF-valkaisussa otsonia käytetään koska täysivalkaistuun ja laadullisesti hyvään massaan ei päästä pelkästään hapella, peroksidilla ja alkalilla (Palenius 1992).

Otsonia käytetään yleisesti juomaveden ja uimahallien veden puhdistuksessa. Otsoni estää ja tuhoaa hyvin tehokkaasti bakteeri- ja leväkasvustoa. Otsonia käytäviä vesilaitoksia on käytössä yli 30 maassa, yhteensä toistatuhatta laitosta. Valtaosa laitoksista on Keski-Euroopassa (Häikiö 1986, Ryynänen 1992). Suomen ensimmäinen otsonilaitos rakennettiin Lempäälän vesilaitokselle vuonna 1967. Vuonna 1986 otsonilaitoksia oli käytössä ainakin Helsingin, Espoon ja Paraisten vesilaitoksilla (Häikiö 1986).

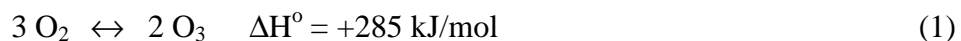
Otsonia käytetään myös teollisuuden ja jätevesilaitosten poistoilman käsittelyyn, ruuan sterilointiin sekä tekstiilien valkaisuun (Ryynänen 1992, Hill & Rice 1982).

Tämän kirjallisuustutkimuksen tarkoituksena on antaa lyhyt katsaus otsoniliuosten vesikemiasta sekä otsonivalkaisun olosuhteista ja koota yhteen julkisesti saatavilla oleva tieto eri materiaalien korroosionkestävyydestä otsonipitoisissa liuksissa.

2 OTSONILIUOSTEN VESIKEMIA

Otsoni, O₃, on epästabili hapen kolmiatominen allotrooppinen muoto. Otsoni on normaaliolosuhteissa ilmaa raskaampi kaasu, jonka ominaispaino on 2,154 g/l (0 °C, 1 bar). Otsonin sulamispiste on -193 °C ja kiehumispiste -112 °C. Vastaavat hapen, O₂, arvot ovat: sulamispiste -218 °C ja kiehumispiste -183 °C. Otsonikaasu on väriltään sinistä, nestemäinen otsoni ja kiinteä otsoni ovat väriltään sinisenmustia (Rice & Wilkes 1991).

Luonnossa otsonia on ilmakehän yläkerroksissa, jossa sitä syntyy hapesta fotokemiallisesti auringon ultravioletissa säteilyssä. Otsonia muodostuu myös sähköpurkauksissa endotermisen reaktion tuloksena:



Otsonimolekyyli luovuttaa herkästi yhden happiatomin ja palautuu happimolekyyliksi. Hajaantumisessa on välivaiheena happiradikaali, atomitilassa oleva happi, joka pystyy helposti hapettamaan eri aineita. Huoneenlämpötilassa otsoni hajaantuu hitaasti takaisin happimolekyyleiksi.

2.1 OTSONIN VALMISTUS

Epästabiliisuutensa vuoksi otsonia ei voida varastoida eikä kuljettaa, vaan se joudutaan valmistamaan käyttöpaikalla. Teollisiin tarkoituksiin otsonia valmistetaan yleisesti joko ultraviolettivalon tai sähköpurkauksen avulla ilmasta tai happikaasusta. Menetelmät eroavat saatavan kaasun otsonipitoisuuksien osalta.

Ultraviolettisäteilyllä voidaan tuottaa pieniä määriä otsonia johtamalla ilmaa ultraviolettivalon ohi. Käytetyn aallonpituuden mukaan (254 nm tai 186 nm) päästään erilaisiin otsonikonsentraatioihin. Pitkällä aallonpituudella päästään 0,01 painoprosenttipitoisuuksiin ja lyhyellä aallonpituudella 0,1 painoprosenttipitoisuuksiin (Rice & Wilkes 1991).

Sähköpurkaukseen perustuvan menetelmän (Corona Discharge Method) avulla saadaan huomattavasti suurempia otsonipitoisuuksia. Valmistettaessa otsonia suoraan ilmasta päästään käytettävästä laitteistosta riippuen 1...3,5 painoprosenttipitoisuuksiin. Jos ilman sijasta käytetään puhdasta happea niin on mahdollista päästä aina 6...14 painoprosenttipitoisuuksiin (Rice & Wilkes 1991).

Sähköpurkaukseen perustuvassa menetelmässä otsonia syntyy, kun kaasuvirta (ilma tai happi) johdetaan korkeajännitteisen vaihtovirtakentän läpi. Reaktiossa osa hapesta reagoi sähkökentän elektronien kanssa, jolloin muodostuu otsonia.



Kokonaisreaktion hyötysuhde on huono ja noin 85 % käytetystä sähköenergiasta muuttuu hukkalämmöksi.



Otsonin muodostumisessa on kyseessä tasapainoreaktio, joten otsoni voi myös hajota tuottaen happea. Reaktion mahdollisimman täydellisen etenemisen kannalta on olennaista pyrkiä poistamaan reaktiossa muodostunut hukkalämpö esimerkiksi jäädyttämällä otsonaattoria vedellä tai ilmalla (Rice & Wilkes 1991). Kuvassa 1 on esitetty, miten otsonin saanto heikkenee, kun otsonaattorin jäädytykseen käytetyn veden lämpötila nousee.

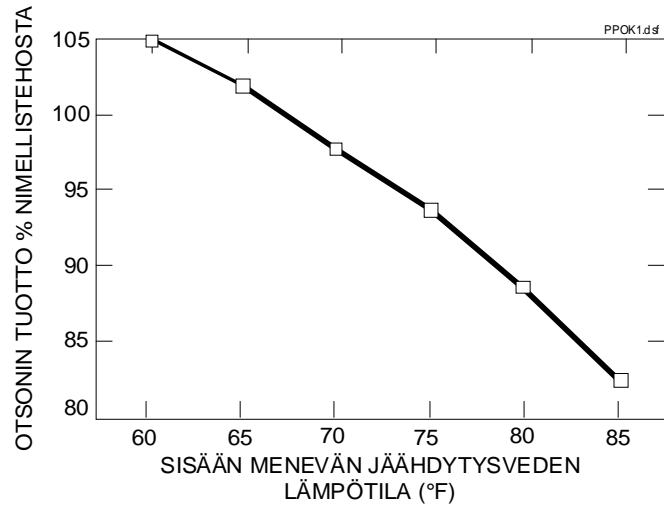
Otsonaattorin tehokkuuteen vaikuttaa myös käytettävän kaasun kosteus. Hyvän hyötysuhteen kannalta on olennaista, että käytettävän ilman tai hapen kastepiste on riittävän matala, eli käytettävän kaasun tulee olla kuivaa. Kastepisteen noustessa otsonin saanto laskee (kuva 2). International Ozone Associationin suositusten mukaan kastepisteen tulisi olla vähintään $-55 \text{ }^\circ\text{C}$ ja mieluiten $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ (Dimitrou 1990).

Syöttökaasun kosteuden haitallinen vaikutus johtuu siitä, että kaasussa oleva vesi reagoi otsonin ja typen oksidien kanssa, jolloin muodostuu typpihappoa. Otsonaattorissa syntyy typen oksideja syöttökaasun typen reagoidessa hapen kanssa.

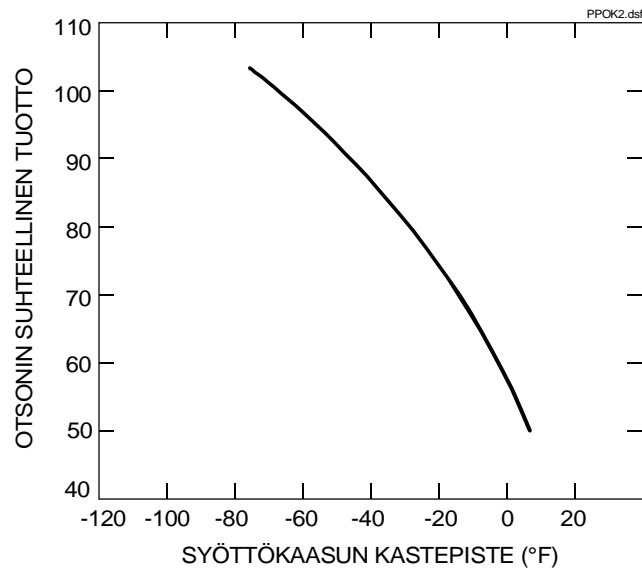
Voimakkaan sähkökentän vaikutuksesta syntyy pääasiassa typpipentoksidia, N_2O_5 , joka reagoi veden kanssa muodostaen typpihappoa.



Otsonin saannon maksimoimiseksi tulee lisäksi varmistaa, että syötettävässä kaasussa ei ole epäpuhtautena nestemäisiä tai kiinteitä orgaanisia aineita, kuten öljyä, jotka pienentävät otsonin saantoa (Rice & Wilkes 1991).

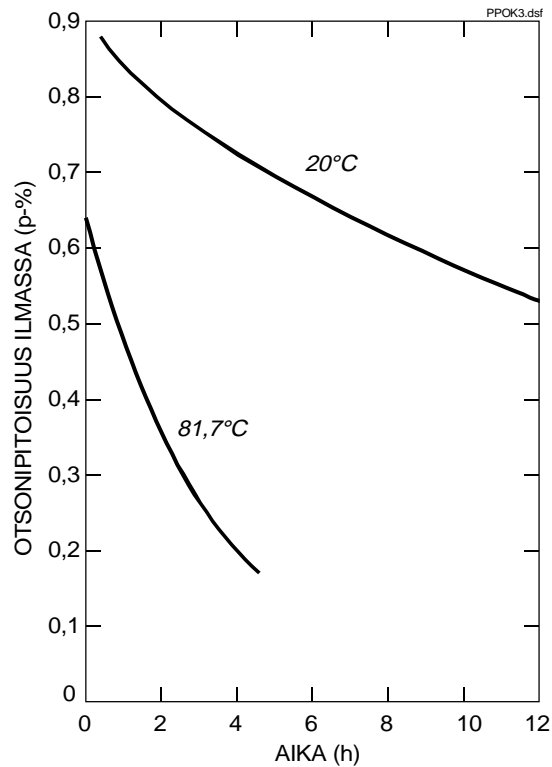


Kuva 1. Otsonaattorin jäähdytysveden lämpötilan vaikutus otsonaattorin tehokkuuteen, $^{\circ}C = (F^{\circ} - 32) / 1,8$ (Dimitrou 1990).



Kuva 2. Otsonaattoriin syötettävän kaasun kastepisteen vaikutus otsonin saantoon, $^{\circ}C = (F^{\circ} - 32) / 1,8$ (Dimitrou 1990).

Lasiastiassa kaasumaisen otsonin ($O_3 = 10$ paino-%, loput O_2) puoliintumisaika huoneen lämpötilassa normaalipaineessa on noin 17 tuntia. Vastaava puoliintumisaika saavutetaan myös hyvin puhdistetussa ruostumattomasta teräksestä valmistetussa astiassa. Puoliintumisaika pienenee, kun painetta tai lämpötilaa nostetaan (kuva 3). Käytännön ratkaisuisissa, kuten massan valkaisussa, otsonikaasu käytetään kuitenkin niin nopeasti, ettei puoliintumisajalla ole merkitystä.



Kuva 3. Lämpötilan vaikutus otsonikaasun hajoamisnopeuteen ilmassa (Heinänen 1970).

2.2 OTSONIN LIUKOISUUS

Otsonin liukoisuus veteen on normaaliolosuhteissa (STP = Standard Temperature and Pressure, 1 atm = 101,325 kPa ja 0 °C = 273,15 K) noin 13 kertaa suurempi kuin hapen (Hill & Rice 1982). Yleensä otsonin osapaine kaasuseoksissa on hyvin pieni, joten sen pitoisuudet vesiliuoksissa ovat vain muutamia milligrammoja litrassa (Heinänen 1970).

Otsonin liukoisuus veteen on riippuvainen mm.

- otsonaattorista saatavan kaasun otsonipitoisuudesta,
- lämpötilasta,
- liuoksen pH-arvosta,
- veden otsonikulutuksesta eli vedessä olevista epäpuhtauksista ja
- otsonin ”sekoituksen” tehokkuudesta.

Henryn lain mukaan nesteeseen liukenevan kaasun määrä on verrannollinen nestepinnan yläpuolella olevan kaasun osapaineeseen. Eli liuksen otsonipitoisuus kasvaa nestepinnan yläpuolella olevan kaasun otsonipitoisuuden kasvaessa. Pyritäessä mahdollisimman suureen liunneen otsonin määrään, olennaista on maksimoida otsonaattorista lähtevän kaasun otsonipitoisuus, O_3/O_2 -suhde, eikä pyrkiä suureen otsonin tuottoon. Liuksen lämpötila vaikuttaa suoraan otsonin liukoisuuteen, joka laskee lämpötilan noustessa. Taulukoissa 1 ja 2 on esitetty, miten otsonin liukoisuus on riippuvainen otsonin osapaineesta eli kaasufaasin otsonipitoisuudesta ja liuksen lämpötilasta. Arvioitaessa otsonin liukoisuutta on otettava huomioon myös liuksessa olevat epäpuhtaudet. Esimerkiksi liuksessa olevien alkalisten suolojen on todettu pienentävän otsonin liukoisuutta. Vastaavasti neutraalien suolojen on todettu lisäävän otsonin liukoisuutta (Mallevalle 1982).

Taulukko 1. Otsonin osapaineen, eli kaasufaasin otsonipitoisuuden, ja liuksen lämpötilan vaikutus otsonin tasapainoliukoisuuteen (Rice & Wilkes 1991). UV = otsonin valmistus ultraviolettivalolla, CD = otsonin valmistus sähköpurkauksella eli Corona Discharge -menetelmällä.

Lämpötila °C	Otsonin konsentraatiokaasufaasissa paino-%					
	0,001% UV-254 nm	0,1 % UV-186 nm	1 % CD	1,5 % CD	2 % CD	3 % CD
	Otsoni-vesi tasapaino		liukoisuus, mg/l			
5	0,007	0,74	7,39	11,09	14,79	22,18
25	0,004	0,35	3,53	5,29	7,05	10,58
30	0,003	0,27	2,70	4,04	5,39	8,09

Taulukko 2. Lämpötilan vaikutus otsonin tasapainoliukoisuuteen vedessä (Heinänen 1970).

Lämpötila, °C	O_3 -pitoisuus vedessä, mg/l O_3 -pitoisuus kaasutilassa, mg/l
0	0,60
10	0,42
20	0,29
30	0,19

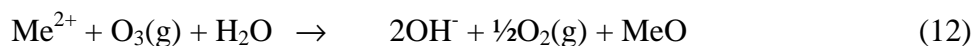
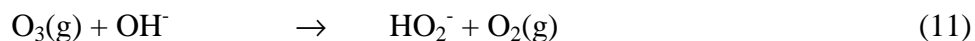
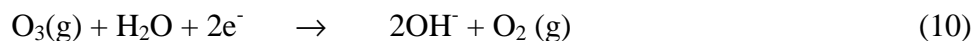
2.3 OTSONIN KEMIALLISET OMINAISUUDET

Otsonin kemiallisista ominaisuuksista on tärkein otsonin kyky toimia hapettimena. Vertailtaessa eri aineiden kykyä toimia hapettimena apuna käytetään yleensä ko. aineiden normaalipotentialien (E^0) arvoja. Hapettimen voimakkuus riippuu siitä, kuinka hyvin yhdiste kykenee vastaanottamaan elektroneja eli hapetin on sitä voimakkaampi mitä suurempi normaalipotentialin arvo sillä on. Alla on esitetty yleisimpien vedenkäsittelyssä ja sellun valkaisuissa käytettyjen hapettimien normaalipotentialien arvot (Heinänen 1970 ja Kivinen & Mäkitie 1981):

<u>Reaktio</u>	<u>Normaalipotentiali,</u> <u>E^0 (V, SHE)</u>	
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$	2,07	(6)
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,77	(7)
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,30	(8)
$ClO_2 + 4H^+ + 5e^- \rightarrow Cl^- + 2H_2O$	1,25	(9)

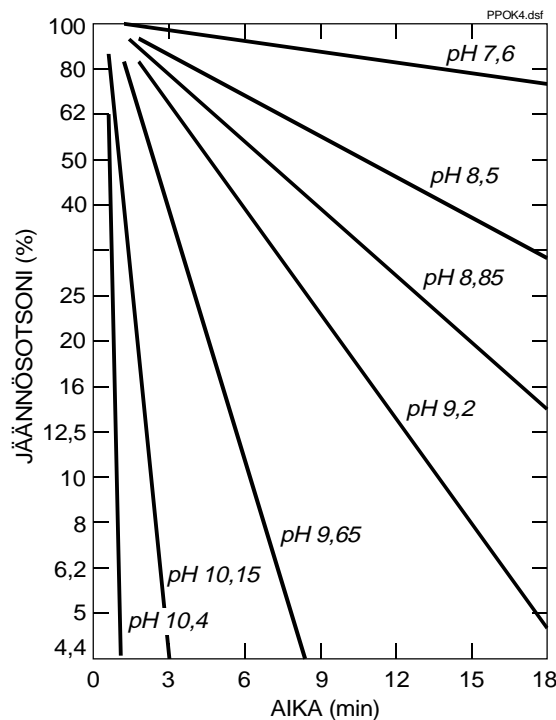
Normaalipotentialien arvoista havaitaan, että otsoni on yleisesti käytetyistä valkaisu- ja vedenkäsittelykemikaaleista voimakkain hapetin.

Vesiliuoksissa otsoni reagoi veden kanssa, jolloin ensimmäisessä vaiheessa muodostuu happea ja hydroksidi-ioneja. Hydroksidi-ionit reagoivat edelleen otsonin kanssa muodostaen vetyperoksidi-ioneja ja happea. Vesiliuoksissa otsonin hajoaminen kiihtyy pH-arvon kasvaessa. Ionivaihdetussa ja sen jälkeen tislatussa vedessä lämpötilassa +20 °C otsonin puoliintumisaika pH arvolla 3 on yli 12 vuotta (4×10^8 s). Liuoksen pH-arvolla 7 puoliintumisaika on vain noin 11 tuntia (4×10^4 s) ja pH-arvolla 10,4 enää minuutin paikkeilla (kuva 4) (Heinänen 1970, Bouchard et al. 1995). Otsonin hajoamisen voimakasta pH-riippuvuutta käytetään hyväksi otsonijäämien tuhoamisessa.



Otsonin hajoamiseen, kuten myös vetyperoksidin hajoamiseen, vaikuttavat myös liuoksessa olevat metalli-ionit. Vesiliuoksissa otsoni reagoi veden ja vedessä olevien metalli-ionien (Me^{2+}) kanssa, jolloin syntyy hydroksidi-ioneja. Hydroksidi-ionit reagoivat otsonin kanssa, jolloin muodostuu vetyperoksidi-ioneja (Parthasarathy & Peterson 1990, Klarin & Pehkonen 1995, Bouchard et al. 1995).

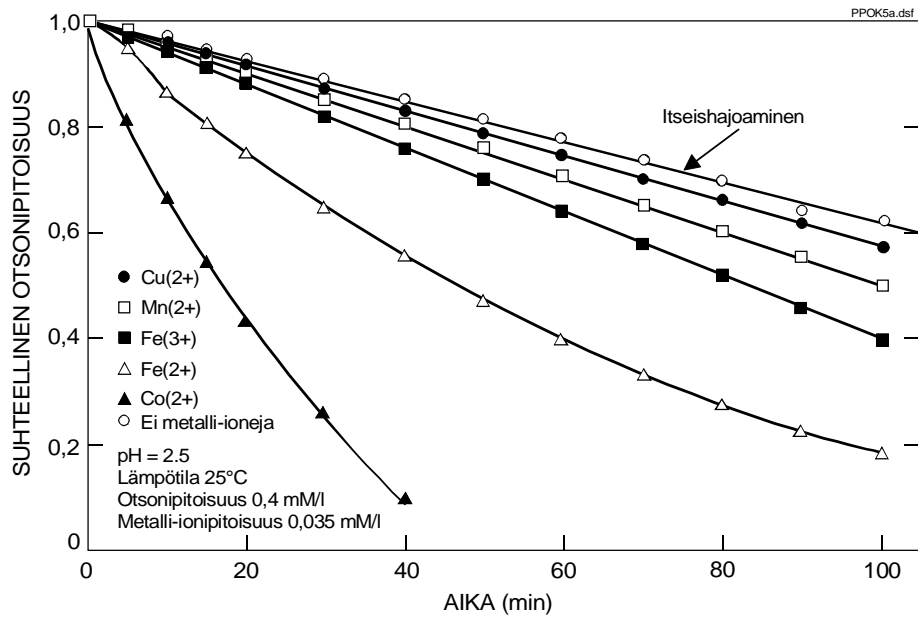
Otsonin pysyvyyteen vaikuttavat haitallisesti ainakin seuraavien alkuaineiden ionit: Cu, Fe, Co, Mn, Ni, Mg, Ca ja Br (Parthasarathy & Peterson 1990, Klarin & Pehkonen 1995, Bouchard et al. 1995). Parthasarathy & Petersonin (1990) mukaan Co^{2+} -ioni on otsonin pysyvyyden kannalta kaikkein haitallisin metalli-ioni, kuva 5. Happamassa vesiliuoksessa (pH = 2,5, T = 25 °C) suoritetuissa kokeissa eri metalli-ionit voitiin asettaa otsonin hajottamiskyvyn mukaan seuraavaan järjestykseen: $\text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Metallionien otsonia hajottava vaikutus on merkittävää vain happamissa liuksissa. Korkeilla pH-arvoilla (pH > 7) tilanne muuttuu ja otsonin hajoamisnopeuteen vaikuttavat pääasiassa OH- ionit.



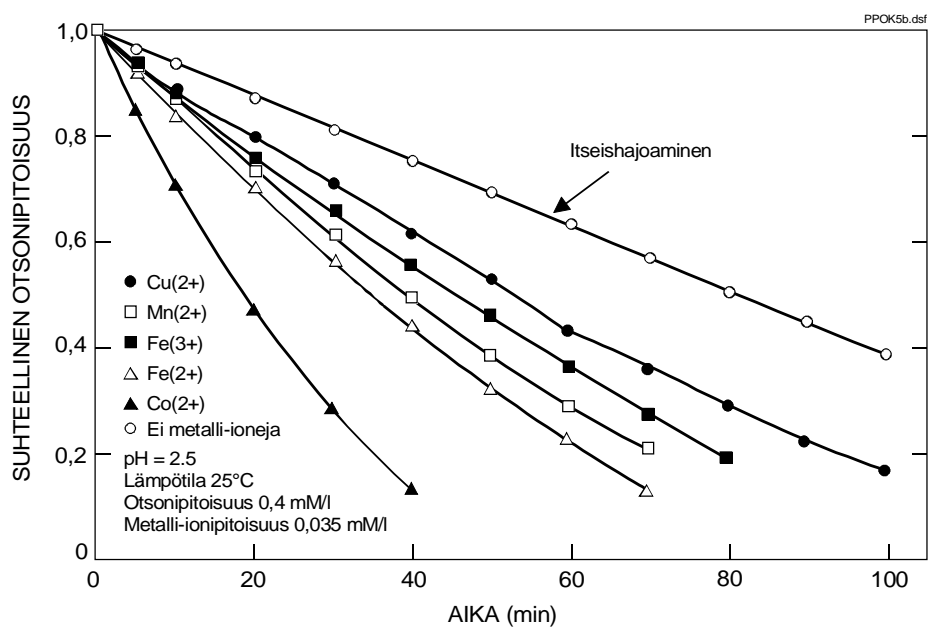
Kuva 4. Liuoksen pH-arvon vaikutus otsonin hajoamisnopeuteen tislatussa vedessä (Heinänen 1970).

Metalli-ionien on esitetty olevan erittäin haitallisia, koska ne käynnistävät ketjureaktion, jonka ensimmäisessä vaiheessa muodostuu hydroksidi-ioneja, jotka reagoivat otsonin kanssa muodostaen vetyperoksidi-ioneja. Metallionien otsonin hajotuskykyyn vaikuttaa lisäksi metallionien ja otsonin välisessä reaktiossa muodostuvien reaktiotuotteiden pysyvyys. Reaktiotuotteiden pysyvyyteen vaikuttavat useat eri tekijät mm. liuoksessa olevat muut ionit ja pH-arvo. (Parthasarathy & Peterson 1990).

Otsonia hajottavan vaikutuksen takia metalli-ionit pyritäänkin mahdollisuuksien mukaan poistamaan prosessista ennen otsonin syöttöä. Yleisesti metallionien poistamisessa käytetään joko hapotusta tai kelatointia.



a)



b)

Kuva 5. Metallionien vaikutus otsonin hajoamisnopeuteen puhtaassa vedessä lämpötilassa 25 °C: a) pH = 2,5 ja b) pH = 6,3 (Parthasarathy & Peterson 1990).

3 OTSONIN KÄYTTÖ PUUNJALOSTUS- TEOLLISUUDESSA

Otsonia käytetään puunjalostusteollisuudessa massan valkaisuun. Otsonin käyttöä massan valkaisuun on tutkittu jo vuosikymmeniä, mutta vasta viimeaikoina otsonivalkaisu on saavuttanut taloudellista merkitystä. Vuoden 1996 alkupuolella maailmassa oli käytössä kymmenen otsonia käyttävää valkaisimoa, joista ensimmäiset on otettu käyttöön vuonna 1992. Käynnissä olevista otsonia käyttävistä laitoksista kolme on Suomessa. Taulukossa 3 esitettyjen tietojen julkaisun jälkeen otsonia käyttäviä laitoksia on tullut kaksi lisää: SCA Östrand Ruotsi, 1995 HC-otsoni ja Metsä-Rauma Suomi, 1996 MC-otsoni. Pilotmittakaavan laitoksia oli maailmassa samaan aikaan 15 kappaletta (Berry et al. 1995), joista ensimmäinen otettiin käyttöön vuonna 1971 Kanadassa, taulukko 4.

Taulukko 3. Käynnissä olevat otsonia käyttävät valkaisimot (Berry et al. 1995).

TABLE 1. PRODUCTION-SCALE OZONE BLEACHING LINES CURRENTLY IN OPERATION.				
Company	Location	Startup	Ozone	Comments
LEGNING AG	Leonding, AUSTRIA	1992	40 kg/h	350 T/d hard-wood dissolving sulphite pulp for viscose manufacturing; EopZP sequence; ozone at 10% concentration, medium consistency
UNION CAMP	Franklin, VA, USA	1992	280 kg/h	1000 T/d soft-wood kraft pulp; OZED sequence; ozone at 6% concentration, high-consistency
SOENIA CELL	Mönsterås, SWEDEN	1992	210 kg/h	1000 T/d TCF hard-wood kraft pulp (1992) and softwood pulp (1993); medium-consistency
STORA MILLERUD	Skoghall, SWEDEN	1992	42 kg/h	200 T/d softwood kraft pulp; ozone at 10% concentration, medium-consistency
MoDo PAPER	Hälsjö, SWEDEN	1993	200 kg/h	1 100 T/d hard-wood kraft line; ozone at 10% concentration, medium consistency
WISAFOREST	Pietarsaari, FINLAND	1993	200 kg/h	500-1000 T/d birch or pine kraft pulp; ozone at 7% concentration, medium consistency
AMETA	Kopliinen, FINLAND	1993	300 kg/h	1450 T/d hard-wood/softwood kraft line; ozone at 10% concentration
BOTNIA	FINLAND			
PETTERSON	Sällie, SWEDEN	1994	~30 kg/h estimated	132 T/d sulphite pulp; medium-consistency
SEFFLE	SWEDEN			

Taulukko 4. Otsonivalkaisua tutkivat pilot-mittakaavan laitokset (Berry et al. 1995)

Startup year	Location	Capacity, tons/day	Consistency	Sequence	Pulp Type	
1971	Papircon	Pointe Claire, QC	10	high	Z, OZ	Mechanical
1973	Scott Paper	Monticello, MI	1.5	high	Z	Hardwood kraft
1973	Papircon	Pointe Claire, QC	10	high	Z	Sulphite, kraft
1975	CFP	Grenoble, France	0.5	high	Z	Mechanical
1976	Myrens Wakstad	Holmen Hellefos, Norway	5	high	Z	Mechanical, sulphite
1982	Waymbaruzer	Longview, WA	20	low	OZD OZDED	Softwood kraft
1982	PWD	Stockdorf, Germany	5	high	Z	Sulphite
1988	Union Camp	Eastover, SC	25	high	OZEDED	Kraft
1989	Wagner-Born AG	Graz, Austria	1	low	OZP	Sulphite, kraft, nonwood fibre
1990	Kraftanlagen Herdorfberg	Bierenfurt, Germany	5	high	OZEP	Mg bisulphite
1990	Lenzing AG	Lenzing, Austria	100	medium	HOZEP	Hardwood, dissolving
1991	OZP	Großgorn, Austria	1.5	low, high	Any sequence	Kraft and sulphite
1991	E. I. Eddy Forest Products Ltd.	Escondido, CA	5	low, medium, high	OZL...	Softwood kraft, hardwood kraft
1991	CFP	Grenoble, France	3	medium, high	...	All types
1993	Papircon	Pointe Claire, QC	5	medium	...	All types

Otsonia voidaan periaatteessa käyttää sekä mekaanisten että kemiallisten massojen valkaisuun. Tämän takia pilot-mittakaavan laitoksia onkin rakennettu sekä mekaanisten että kemiallisten massojen tutkimista varten. Mekaanisten massojen kohdalla tulokset ovat kuitenkin olleet epätydyttäviä, koska valkaisuavoitteen saavuttamiseksi tarvittava otsoniannos on niin suuri, että esimerkiksi vetyperoksidin, H_2O_2 , käyttö tulee taloudellisemmaksi. Erään tutkimuksen mukaan 6 %:n otsoniannos vastasi teholtaan 1 %:n vetyperoksidiannosta (Kovasin & Keitaanieniemi 1991).

Sen sijaan kemiallisten massojen valkaisussa otsoni on varteen otettava vaihtoehto. Otsonia voidaan käyttää sekä sulfaattisellun että sulfiittisellun valkaisuun. Vuonna 1995 maailmassa oli käynnissä kaksi sulfiittiselluloosatehdasta ja kahdeksan sulfaattiselluloosatehdasta, joissa oli käytössä otsonivalkaisu (Berry et al. 1995).

4 OTSONIVALKAISUN OLOSUHTEET

Otsonivalkaisusta käytetään symbolia Z. Yleisimmin käytetyt valkaisu vaiheiden symbolit on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Eri valkaisu vaiheiden symbolit ja vaiheissa käytetyt kemikaalit.

Symboli	Vaihe	Kemikaali
A	Hapotus	SO ₂ , H ₂ SO ₄
C	Klooraus	Cl ₂
D	Klooridioksidi	ClO ₂
E	Alkaliuutto	NaOH
H	Hypokloriitti	NaOCl + NaOH
O	Happi	O ₂ + NaOH
P	Peroksidi	H ₂ O ₂ + NaOH
Q	Kelatointi	EDTA, DTPA
X	Xylanaasi	
Y	Ditioniitti	Na ₂ S ₂ O ₄
Z	Otsoni	O ₃ + O ₂

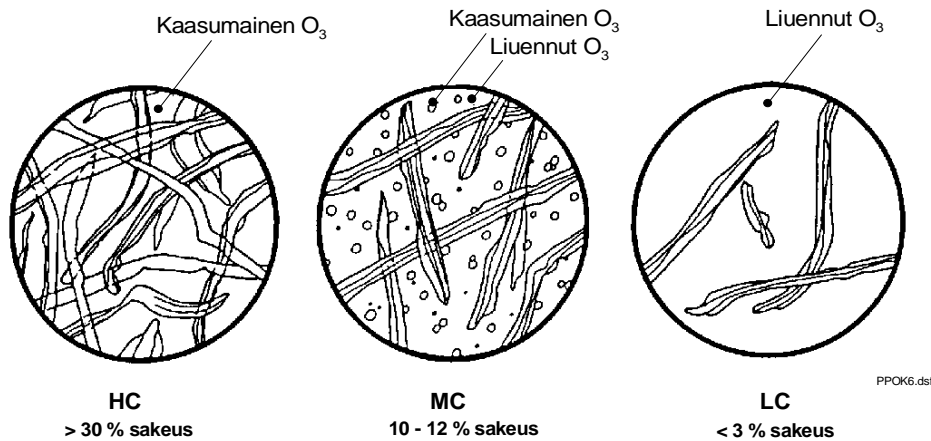
4.1 MASSAN SAKEUS

Otsonivaihe voidaan toteuttaa joko korkeassa sakeudessa (HC, > 30 %), keskisakeudessa (MC, 10...15 %) tai matalassa sakeudessa (LC, 1...3 %). Erot eri menetelmien välillä ovat siinä, miten kuidut ja otsoni käyttäytyvät kussakin sakeudessa, kuva 6.

Korkeilla sakeuksilla, 30...40 %, kuidut ovat kyllästyneinä vedestä ja kuituja ympäröi vain ohut vesikerros, jolloin otsoni voi helposti reagoida kuitujen kanssa (Lindholm 1987, Rynnänen 1992, Dillner & Peter 1992). Otsonivalkaisusta korkeassa sakeudessa on hyviä kokemuksia (Liebergott et al. 1992a, Nutt et al. 1993). Maailmassa on tällä hetkellä käynnissä kaksi HC-sakeudessa toimivaa otsonivalkaisulaitosta.

Tutkimuksissa on todettu, että yleisesti käytetyillä sakeusalueilla, sakeus 3...25 %, otsonin ja kuitujen välinen reaktio on kuituja ympäröivän vesikerroksen vuoksi hidas ilman riittävää sekoitusta. Matalassa sakeudessa, LC-sakeus, valkaisuun syötettävä otsoni liukenee kokonaan nesteeseen, jolloin kuituja ympäröi paksu liikkumaton vesikerros. Kuidut ja otsoni saadaan reagoimaan keskenään voimakkaalla sekoituksella (Lindholm 1987, Rynnänen 1992, Dillner & Peter 1992). Useissa tutkimuksissa otsonidelignifioinnin on todettu olevan LC-valkaisuissa selektiivisemmän kuin HC-valkaisuissa, koska reaktio-olosuhteet ovat LC-sakeudessa yleensä homogeenisempia. LC-valkaisua käyttäviä laitoksia ei taulukon 3 mukaan ole tällä hetkellä käynnissä.

Keskisakeudessa osa otsonista on kaasuna ja osa liuenneena nesteeseen (Lindholm 1987, Ryytänen 1992, Dillner & Peter 1992). MC-otsonivaihe suoritetaan paineistettuna (4...6 bar) ja annostelemalla otsoni useassa erässä käyttäen fluidisoivia sekoittimia, joilla saavutetaan homogeeniset reaktio-olosuhteet (Laxén et al. 1990). MC-otsonivalkaisua käyttäviä laitoksia on tällä hetkellä käynnissä kahdeksan.



Kuva 6. Otsonin käyttäytyminen kaasu/vesi/kuitusysteemissä eri sakeuksissa (Dillner & Peter 1992).

4.2 OTSONIVAIHEEN SIJOITUS

Otsonivalkaisua käytetään sekä ECF- että TCF-massoille. Valtaosa otsonivalkaisun tutkimuksista on keskittynyt otsonidelignifionnin tutkimukseen eli malleihin, joissa otsonivaihe on sijoitettu varsinaisen valkaisuun alkuun. Yleisimmin tutkitut sekvenssit ovat O-Z-E-D ja O-Z-E-P. Otsonivaihe voi sijaita myös valkaisuissa jäljempänä. Lisäksi otsonivaiheita voi myös olla useita peräkkäin.

4.3 OTSONIN SYÖTTÖ

Vaiheeseen syötettävän otsonin määrä on valkaistavan massan laadun ohella riippuvainen myös vaiheen sijainnista valkaisuissa. Yleisimmin käytetty annostelmäärä on 0,2...0,5 % massasta.

Myös massan sakeus vaikuttaa otsonin kulutukseen. Tutkimuksissa on todettu, että LC-sakeudessa otsonia kuluu eniten (happidelignifioitu havu- sekä lehtipuu massat). Keskisakeudessa otsonia kuluu haluttuun kappalukuun pääsemiseksi jonkin verran enemmän kuin HC-sakeudessa (Liebergott et al. 1992a, Byrd & Knoernschild 1992 ja Byrd et al. 1992).

4.4 REAKTIOAIKA

Otsonin ja massan välinen reaktio on hyvin nopea. Käytetystä sakeudesta riippuen vaiheen kesto on 10...120 sekuntia (Ryynänen 1992). Suurin osa otsonista reagoi ensimmäisten 5...10 sekunnin aikana (Henricson 1992). Keskisakeudessa suorite-
tuissa laboratorioskokeissa on todettu, että 90 % otsonista reagoi ensimmäisten 10 sekunnin kuluessa eikä 20 sekunnin kuluttua ole enää havaittu jäännösotsonia (Dillner & Peter 1992).

4.5 LÄMPÖTILA

Suurin osa otsonivalkaisutkimuksista on suoritettu lämpötilassa 20...30 °C. Syynä matalien lämpötilojen käyttöön on ollut se, että otsonin hajoaminen kiihtyy lämpötilan noustessa.

Laxén et al. (1990) mukaan korkeat lämpötilat eivät ole ongelmallisia, mikäli otsoni ja massa saadaan reagoimaan ennen kuin otsonikaasun lämpötila ehtii merkittävästi nousta. MC-otsonivalkaisussa valkaisu-
tehon on todettu pysyvän suunnilleen samana lämpötilavälillä 30...70 °C. Lämpötilalla ei ole todettu olevan merkittävää vaikutusta massan viskositeettiin tai kappalu-
kuun. Myöskään HC-
valkaisu-
massan kappalu-
vussa ei ole merkittäviä eroja lämpötila-
alueella 20...60 °C.

4.6 pH-ARVO

Otsonivalkaisun optimi pH-arvon on todettu olevan 2...4. pH-arvon säätämiseen käytetään yleensä rikkihappoa (Ryynänen 1992, Liebergott et al. 1992b, Byrd et al. 1992). Myös muita happoja kuten oksaali-, etikka- ja muurahaishappoja sekä rikkidioksidivettä ja typpidioksidia on kokeiltu (Lindholm 1987). Otsonin kannalta optimi saavutetaan alhaisella pH-arvolla, mutta koko valkaisu-
kannalta ei ole järkevää pyrkiä liian mataliin pH-arvoihin.

Valkaisu-
vaiheen aikana massan pH-arvo laskee, koska otsoni reagoi massassa olevien orgaanisten yhdisteiden kanssa, jolloin syntyy orgaanisia happoja. Kokeissa on todettu, että vaikka otsonivalkaisu aloitetaan neutraalissa pH-arvossa, niin se laskee kokeen aikana muodostuvien orgaanisten happojen vaikutuksesta normaalisti hapotuksessa käytettävälle tasolle, pH-arvo 2...3 (Lindholm 1987).

4.7 LISÄAINEIDEN KÄYTTÖ

Otsoni reagoi mieluummin ligniiniin kuin hiilihydraattien kanssa. Hiilihydraatteja hajoaa kuitenkin epäsuorissa reaktioissa. Otsonin ja ligniiniin reaktiot tuottavat radikaaleja, jotka hajottavat edelleen ligniiniä ja hiilihydraatteja. Z-vaiheen selektiivisyys huononee ligniiniin määrän vähetessä sekä liian pitkälle viedyssä happideli-
gifioidinnissa (Ryynänen 1992, Chirat et al. 1993).

Prosessissa olevat transitiometallit katalysoivat otsonin hajoamista. Haitalliset metalli-ionit (Cu, Co, Fe, Mn, Ni) pyritään poistamaan prosessista ennen otsonivaihetta. Metallionien poistamiseen käytetään yleisesti kelaatinmuodostajia (EDTA, DTPA) tai hapanta pesuvaihetta ennen otsonivaihetta.

Eräissä laboratoriokokeissa on raskasmetallien poistossa käytetty 0,5...1,5 %:n Na₄EDTA-annoksia (Laxén et al. 1990). Metallionien poistaminen mahdollistaa myös korkeamman alku pH-arvon käytön otsonoinnissa.

Massan lujuusominaisuuksien heikkenemistä on pyritty estämään käyttämällä erilaisia lisäaineita. Eri kemikaaleista mm. metanoli, oksaalihappo ja DMSO (dimetyylisulfidi) ovat antaneet hyviä tuloksia, mutta niiden kallis hinta ja/tai suuri annostus tekevät niiden käytön kalliiksi (Ryynänen 1992). Yhteenveto tutkituista otsonivaiheen lisäaineista ja esikäsittelyaineista on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Yhteenveto kemikaaleista joita on tutkittu otsonivaiheen massan lujuusominaisuuksien parantamiseksi (Liebergott et al. 1992a).

I. Chemicals added to pulp before and in combination with an ozone stage			
Chemical	Refs.	Chemical	Refs.
<u>Organic</u>			
Acetone	14, 46	p-Phenylenediamine	63
Acetic acid	28, 30, 32, 48, 63, 64	Pyrogallol	63
Formic acid	28	Glucose	63
Galacturonic acid	63	Dextrin	63
Sulfamic acid	63	Starch	63
Peracetic acid		Lecithin	63
Oxalic acid	32, 62, 64	Urea	62, 63
Methyl acetate	12	Lignin	5, 8, 63
Ethylene acetate		CMC	63
Sodium acetate	63		
Acetic anhydride	63	EDTA/DTPA	42, 48, 54, 63
Nitromethane	13	DMSO	5, 32, 48, 62, 63
Diazomethane		DMF	62, 63
		DABCO	5
Methanol	3, 63, 65	Formamide	63
Ethanol	64	Hydroquinone	63
Butadiene		p-benzoquinone	63
n-Butanal			
Methylethyl ketone	63	Triethanolamine	62-64
L-cystine		Monoethanolamine	
Thioglycolic acid		Trioxane	5
Acrylonitrile		Polyethylene glycol	5
Ethylene oxide			
Pyridine	63		
Methyl cellosolve	63		
<u>Inorganic</u>			
Sodium carbonate	5	Chlorine	17, 70
Sodium hydroxide	all pH studies	Hypochlorite	17
		Hypochlorous acid	17
Sodium formate	5	Hydrochloric acid	17
Metal borohydrides	18, 63	Chlorine dioxide	36, 40, 70, 71
Hydrogen peroxide		Oxygen	
Sulfur dioxide	30, 32, 48, 62	Magnesium compound	63
Sulfuric acid	28, 30, 32, 48, 63, and most pH studies	Iodine compounds	63
		Hexadecyl-, -nonyl-, or trimethyl NH ₄ Br	74
		NO ₂	30
		Additional compounds*	63
<p>FeSO₄, CoCl₂, Mn(NO₃)₂, NaCl, (NH₄)₂SO₄, KH₂PO₄, Na₂B₄O₇, CuSO₄, ZnCl₂, MnSO₄, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, NH₄NO₃, Na₂SiO₃, NH₂NH₂, NH₂OH-HCl, DPPH</p> <p>Refer to Part 2 for citations 54, 62-64, 70, 71, 74.</p>			

5 OTSONIN VAIKUTUS MATERIAALIEN KORROOSIONKESTÄVYYTEEN

Materiaalinvalinnassa otsoniolosuhteisiin on olennaista ottaa huomioon onko kyseessä otsonipitoinen kuiva kaasu, otsonipitoinen kostea kaasu vaiko liuos, joka sisältää otsonia. Taulukossa 7 on esitetty käytännön kokemuksiin perustuva yhteenveto eri materiaalien soveltuvuudesta otsonia sisältäviin käyttöympäristöihin (Damez 1982). Seuraavissa kappaleissa käsitellään pääasiassa materiaalien korroosionkestävyyttä otsonia sisältävissä vesiliuoksissa.

Otsonin vaikutusta materiaalien korroosionkestävyyteen on vesiliuoksissa tutkittu suhteellisen vähän. Valtaosa tuloksista käsittelee vedenkäsittely- ja jäähdytysvesilaitteiden materiaaliongelmia. Otsonivalkaisuolosuhteiden vaikutuksesta metallisten materiaalien korroosionkestävyyteen on julkaistu vain kaksi artikkelia, Klarin & Pehkonen (1995) ja Bardsley (1995). Lujitemuovien ja kumien kestävyttä otsonivalkaisuolosuhteissa on käsitelty yhdessä artikkelissa (Peterson & Bergman 1995) Lisäksi on tutkittu otsonin vaikutusta ruostumattomien terästen korroosionkestävyyteen vahvoissa hapoissa sekä väkevissä kloridiliuoksissa.

Taulukko 7. Käytännön kokemuksia eri materiaalien soveltuvuudesta otsonipitoisiin käyttöympäristöihin (Damez 1982).

Materials	Ozonization type of exposure			Comments
	Dry air	Moist air	Water	
<i>Metals</i>				
Chromium nickel silver	***	***	***	
Brass	***	***	***	
Aluminium	****	*	*	
Aluminium alloys	****	*	*	
Pig iron	****	****	****	slow corrosion
Galvanized steel	***	**	**	not shock resistant
Stainless steel	****	****	****	without chlorine present
Sintered stainless steel	*	*	*	
<i>Plastics</i>				
PVC supple	***	***	***	
PVC rigid	****	****	****	without pressure
Vinylester resin	****	****	****	
PTFE (Teflon)	****	****	****	
Polyamide (Nylon-riisan)	---	---	****	
Epoxyde (Arakidit)	---	*	*	
<i>Synthetic rubbers</i>				
Chlorosulfonated polyethylene (Hypalon)	****	****	****	with appropriate charge
FPM (viton)	***	**	**	with appropriate charge
Silicone	*	**	**	with appropriate charge
Ethylene propylene	****	****	****	with appropriate charge
Polychloroprene (neoprene)	***	**	**	with appropriate charge
Concrete	****	****	****	
Glass and ceramics	****	****	****	

**** long-lasting; *** usable; ** for low ozone concentration; * quickly degraded.

5.1 LIUOKSEN OTSONIPITOISUUS JA REDOX-POTENTIAALI

Liuoksen hapettavuuden mittarina käytetään yleensä redox-potentiaalia. Liuos on sitä hapettavampi, mitä korkeampi mitattu redox-potentiaali on. Redox-potentiaalin mittauksella saadaan määritettyä liuoksen kokonaihapettavuus, mutta ei yksittäisen hapettavan aineen määrää, mikäli liuoksessa on useita hapettavia aineita.

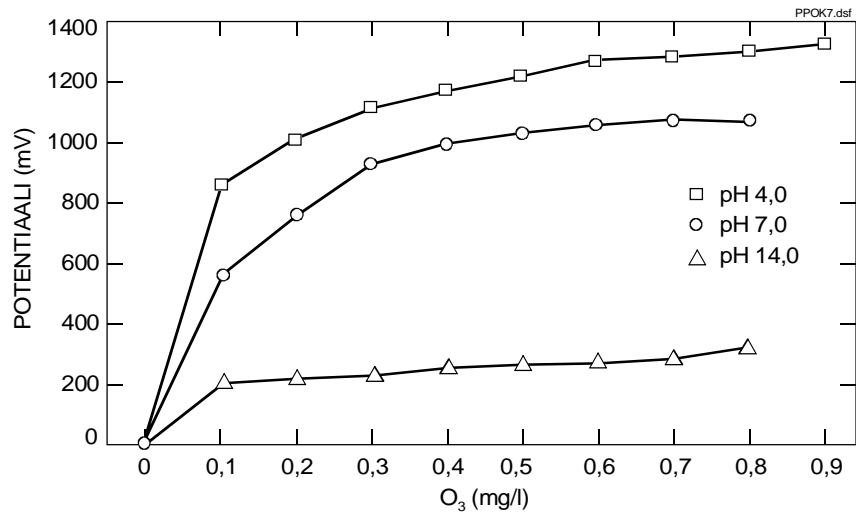
Redox-potentiaalin mittausta perustuu kahden elektrodin, referenssielektrodin ja vastaelektrodin (yleensä platina), välisen jännite-eron mittaukseen. Jotta mittaus-tulokset olisivat luotettavia sekä vertailukelpoisia aikaisempien tulosten kanssa, mittauksissa on otettava huomioon, että mitatun jännitesignaalin arvoon vaikutta-vat myös

- mittauksissa käytetty referenssielektrodi,
- vastaelektrodin materiaali,
- liuoksen pH-arvo sekä lämpötila,
- vastaelektrodin pinnan huokoisuus ja likaantuminen.

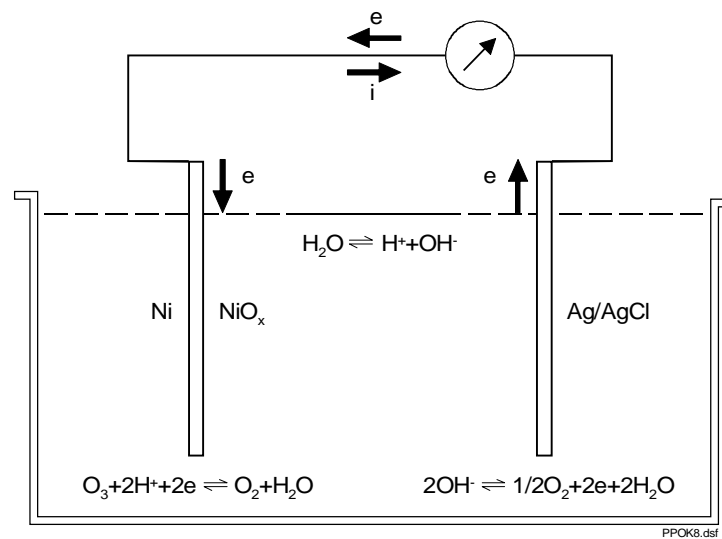
Yksityiskohtainen ohje redox-potentiaalien mittaamisesta ja elektrodien kalibroin-nista on esitetty ASTM:n standardissa ASTM D 1498 ”Standard practice for oxidation-reduction potential of water”.

Vedenkäsittelytekniikassa redox-potentiaalin mittausta on yleisesti käytössä kemi-kaaliannostuksen säädössä. Esimerkiksi eurooppalaisissa ja yhdysvaltalaisissa otsonia käyttävissä laitoksissa, mm. jäähdytysvesitorneissa ja juomavesi-laitoksissa, otsonin syöttöä kontrolloidaan redox-potentiaalimittauksilla (Rice & Wilkes 1991). Mittauksen hyödynnettävyys perustuu siihen, että redox-potentiaalin arvo on pienillä, juuri vedenkäsittelytekniikassa käytetyillä otsoni-pitoisuuksilla, voimakkaasti riippuvainen liuoksen otsonin määrästä, kuva 7. Redox-potentiaalimittauksella ei kuitenkaan saada tarkkaa arvoa liuoksen otsoni-pitoisuudesta. Tarkkuutta rajoittaa mm. se, että redox-potentiaalin arvo on voimakkaasti riippuvainen liuoksen pH-arvosta.

Toinen liuoksen otsonipitoisuuden jatkuvassa seurannassa käytetty sähkökemialli-nen menetelmä on suora amperometrinen mittausta käyttäen Ni/Ag(Ag/AgCl)-galvaanista paria, kuva 8. Menetelmä soveltuu 0...1 mg/l otsonipitoisuuksille, ja sen tarkkuus on luokkaa 0,01 mg/l (McGrane 1994). Koska mittausta perustuu kahden elektrodin välisen virran mittaukseen, mittauksissa on otettava huomioon, että liuoksen lämpötilan ja pH-arvon muutokset vaikuttavat mittaustulokseen. Suosituksen mukaan lämpötilassa ei saa tapahtua yli 10 °C:n muutoksia ja vastaavasti pH-arvon muutoksien tulee olla alle 1 pH-yksikköä. Suuremmat muutokset vaativat mittalaitteen uudelleen kalibroinnin. Sähkökemiallisena menetelmänä myöskään amperometrinen menetelmä ei mittaa pelkästään otsonia.



Kuva 7. Liuenneen otsonin ja pH-arvon vaikutus redox-potentiaalin arvoon vedessä (Rice & Wilkes 1991).

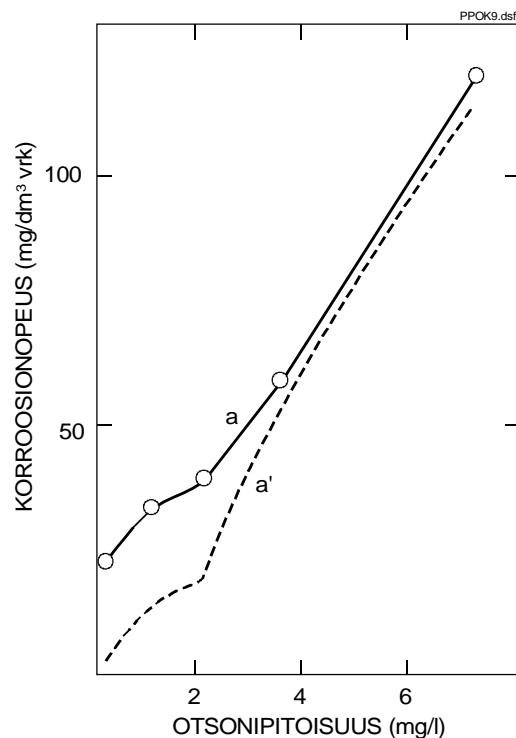


Kuva 8. Periaatepiirros otsonipitoisuuden mittauksessa käytetystä amperometrisestä menetelmästä (McGrane 1994).

5.2 HIILITERÄKSET

Taulukossa 8 on esitetty kirjallisuudesta saatuihin tietoihin perustuva yhteenveto otsonin vaikutuksesta hiili- ja niukkaseosteisten terästen korroosionkestävyyteen jäähdytysvesiympäristöissä. Saadut tulokset ovat osittain ristiriitaisia. Osassa kokeista otsonin on todettu kiihdyttävän hiiliterästen syöpymistä, kun taas osassa kokeista otsonilla ei ole todettu olevan minkäänlaista vaikutusta syöpymisnopeuteen tai syöpymisnopeus jopa laskee otsonin vaikutuksesta. Tuloksissa esiintyvän hajonnan on esitetty johtuvan siitä, että valtaosa kokeista on suoritettu todellisissa käyttöolosuhteissa, jolloin myös muut ympäristöparametrit eroavat toisistaan (Brown & Duquette 1994).

Puhtaassa seisovassa tai hitaasti virtaavassa vedessä (Matsudaira et al. 1981 ja Sato et al. 1982) otsoni, $O_3 = 2,1 \text{ mg/l}$, kiihdyttää hiili- ja niukkaseosteisten terästen korroosiota verrattuna olosuhteisiin, joissa ei ole otsonia. Seisovassa vedessä hiiliteräksen korroosionopeus kasvaa otsonipitoisuuden kasvaessa, kuva 9. Voimakkaasti virtaavassa vedessä, virtausnopeus $1,7 \text{ m/s}$, otsoni ei enää kiihdytä korroosiota ja korroosionopeudet ovat pienempiä kuin seisovassa tai hitaasti virtaavassa vedessä.



a = liuoksessa sekä happea että otsonia
a' = käyrän a arvoista vähennetty hapen vaikutus

Kuva 9. Liuoksen otsonipitoisuuden vaikutus SS 41 -hiiliteräksen korroosionopeuteen seisovassa ionivaihdetussa vedessä, $1 \text{ mg/dm}^2 \text{ day} = 0,0365/\rho \text{ mm/a}$ (Sato et al. 1982).

Samansuuntaisia tuloksia on saatu myös todellisissa jäähdytysvesiolosuhteissa suoritetuissa kokeissa (Kaiga et al. 1987), joissa hiiliteräksen syöpymisnopeus

kasvoi otsonin vaikutuksesta, kun virtausnopeus oli alle 1 m/s. Virtausnopeudella 1 m/s hiiliteräksen syöpymisnopeudet olivat noin 5...10 kertaa suurempia kuin hitaasti virtaavassa vedessä. Lisäksi hiiliteräksen syöpymisnopeus otsonipitoisessa liuoksessa oli pienempi kuin liuoksessa, jossa ei ollut otsonia.

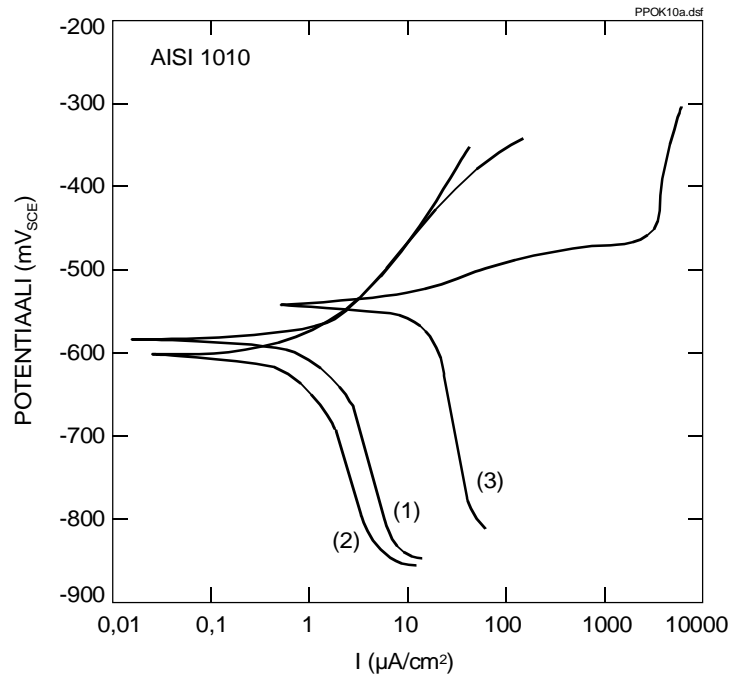
Kuitenkin Yang et al. (1993) mukaan todellisissa ja keinotekoisissa jäähdytysvesissä luokkaa 0,1...0,2 mg/l olevilla otsonipitoisuuksilla hiiliterästen korroosionopeudet ovat samaa luokkaa kuin liuoksissa, joissa ei ole otsonia. Samanlaisia tuloksia on saatu myös muissa tutkimuksissa. Hettiarachchin (1991a) suorittamissa kokeissa otsonilla ($O_3 = 1,5$ ja 3 mg/l) ei todettu olevan vaikutusta hiiliteräksen korroosionopeuteen. Coppenger et al. (1991) mukaan otsonipitoisuudella 0,1 mg/l hiiliterästen korroosionopeudet ovat samaa luokkaa kuin ilman otsonia. Viera et al. (1993) mukaan luokkaa 0,05...0,1 mg/l olevat otsonipitoisuudet aiheuttavat harvoin ongelmia, mikäli pH-arvo on 8...9.

Yang et al. (1993) mukaan suuremmilla otsonipitoisuuksilla ($O_3 \approx 1$ mg/l) hiiliterästen korroosionopeudet voivat kuitenkin olla suurempia, koska otsonipitoisuuden kasvaessa liuoksen pH-arvo pyrkii laskemaan, jos liuoksen puskuroiva vaikutus ei ole riittävä, kuva 10 a.

Hettiarachchi (1991a), Strittmatter et al. (1992) ja Yang et al. (1993) ovat tulleet siihen tulokseen, että jäähdytysvesiympäristöissä hiiliterästen syöpymisvoimakkuus riippuu pääasiassa käytetystä veden koostumuksesta eikä liuoksen otsonipitoisuudesta. Otsoni kiihdyttää syöpymistä erityisesti liuoksissa joissa materiaalien pinnoille ei muodostu pysyviä sähköä johtamattomia kerrostumia. Otsonin haitallinen vaikutus pienenee, mikäli kerrostumien muodostuminen on mahdollista.

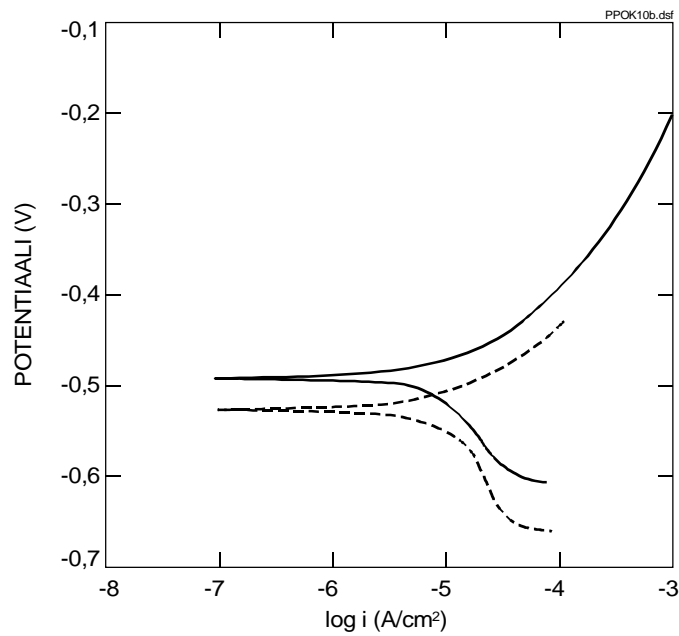
Sähkökemiallisissa polarisaatiomittauksissa otsonilla ei ole todettu olevan merkittävää vaikutusta anodisen liukenemisreaktion voimakkuuteen. Hettiarachchin (1991b) mukaan anodinen liukenemisreaktio hidastuu jonkin verran otsonin vaikutuksesta ($O_3 = 3$ mg/l) (kuva 10b). Yang et al. (1993) mukaan pienet otsonipitoisuudet ($O_3 < 1$ mg/l) eivät vaikuta anodisen liukenemisreaktion nopeuteen. Pienet otsonipitoisuudet saattavat kuitenkin vaikuttaa korroosionopeuteen, mikäli otsoni pystyy vaikuttamaan teräksen pinnalle muodostuvien kerrostumien syntyyn (kuva 10 a).

Otsoni on voimakas hapetin, jonka vaikutus vesiliuoksissa näkyy redox-potentiaalin voimakkaana nousuna. Hiiliteräksillä otsonin vaikutus korroosio-potentiaaleihin ei kuitenkaan ole niin selvä. Todellisissa tai keinotekoisissa jäähdytysvesiliuoksissa liuenneella otsonilla ei ole merkittävää vaikutusta hiiliterästen korroosio-potentiaaleihin. Pienillä otsonipitoisuuksilla ($O_3 < 0,3$ mg/l) hiiliterästen korroosio-potentiaalien on todettu olevan samaa luokkaa kuin liuoksissa, joissa ei ole otsonia. Suuremmillakin otsonipitoisuuksilla ($O_3 \approx 1$ mg/l) korroosio-potentiaalit ovat vain noin 50 mV (Wellauer & Oldani 1990, Hettiarachchi 1991b, Strittmatter et al. 1992 ja Yang et al. 1993). Puhtaassa vedessä otsonin vaikutus hiiliteräksen korroosio-potentiaaliin on kuitenkin suurempi. Matsudaira et al. (1981) mukaan otsoni ($O_3 \approx 2,1$ mg/l) nostaa hiiliteräksen korroosio-potentiaalia noin 200 mV verrattuna puhtaaseen veteen, jossa ei ole otsonia.



- (1) Ilmakyllästeinen liuos ei otsonia, pH = 8,7...8,9, koeaika 16,6 h
 (2) Otsonia 0,1 mg/l, pH = 8,7...8,9, koeaika 18h ja
 (3) Otsonia 1 mg/l, pH 7,2, koeaika 17 h.

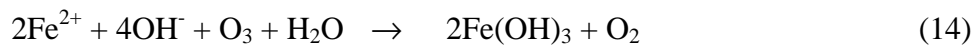
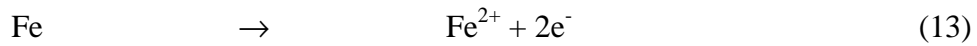
a)



b)

Kuva 10. Jäähdytysvesiympäristöissä hiiliteräksille mitattuja polarisaatiokäyriä:
 a) Rotating disc elektrodi (500 rpm), todellinen jäähdytysvesi, 38 °C (Strittmatter et al. 1992) ja b) Keinotekoinen jäähdytysvesi (Hettiarachchi 1991b).

Otsoni vaikuttaa myös hiiliteräksen pinnalle puhtaassa vedessä muodostuvien korroosiotuotteiden koostumukseen. Kokeissa on todettu, että otsonipitoisessa vedessä hiiliteräksen pinnalle muodostuu kolmenarvoisia raudan oksideja ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ja $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$). Happipitoisissa liuksissa pinnalle muodostuu sekä kolmenarvoisten oksidien ohella myös matalampiarvoisia oksideja (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ja $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$). Muodostuvien oksidien erot selittyvät sillä, että otsonipitoisissa liuksissa teräksen syöpyessä muodostuvat ferro-ionit hapettuvat otsonin vaikutuksesta välittömästi ferri-ioneiksi. Muodostuneet ferri-ionit puolestaan saostuvat teräksen pinnalle joko oksideina tai hydroksideina (Sato et al. 1982).



Taulukko 8. Hiili- ja niukkaseosteisille teräksille erityyppisissä otsoniympäristöissä mitattuja korroosionopeuksia.

Materiaali	Liuos	pH-arvo	Lämpötila °C	Cl ⁻ -pitoisuus mg/l	O ₃ -pitoisuus mg/l	Virtausnopeus m/s	E _{corr} mV _{SCE}	Korroosionopeus μm/a
Hiiliteräs (JIS SS41)	Ionivaihdettu vesi (<1 μS/cm) Matsudaira et.al. 1981	-	23	-	0	Seisova	-	74
						0,05...0,1	-	112
						1,7	-	3
					2,1	Seisova	-	178
					0,05...0,1	-	678	
					1,7	-	3	
Cr-Ni-teräs JIS SNC2	Ionivaihdettu vesi (<1 μS/cm) Matsudaira et al. 1981	-	23	-	0	Seisova	-	36
						0,05...0,1	-	51
						1,7	-	1
					2,1	Seisova	-	124
					0,05...0,1	-	152	
					1,7	-	6	
Hiiliteräs (UNS G10100)	Jäähdytysvesi, Yang et al. 1993 (todellinen liuos, 48 mg/l SO ₄ ²⁻)	7,23...9,13	37,8	99	0	-	-590	30
					0,1	-	-599	18
					1,0	-	-552	130
Hiiliteräs	Jäähdytysvesi Meier & Lammering 1987	8,5...8,8	32	65	0	1,9...2,2	-	1
					0...0,5	1,9...2,2	-	5
Hiiliteräs (AISI 1010)	Jäähdytysvesitorni Strittmatter et al. 1992	9,13	30	58...101	0	-	-594	27
					0,1	-	-604	22
					1,0	-	-555	115
Hiiliteräs	Jäähdytysvesi Coppenger et al. 1991 (110 mg/l SO ₄ ²⁻)	8,9	30	43	0,9	-	(Redox: 750...850)	20...53
Hiiliteräs	Jäähdytysvesi Wellauer & Oldani 1990 (25...30 mg/l SO ₄ ²⁻)	8,5	20...25	15...20	0	-	-320	1
					0,3	-	-320	2
Hiiliteräs (SS41)	Jäähdytysvesi Kaiga et al. 1987	-	30	-	0	0,001	-	285
					0	0,002	-	502
						1	-	2509
					0,3...1,0	0,001	-	368
					1,0	0,002	-	644
					0,22	1	-	2208

5.3 RUOSTUMATTOMAT TERÄKSET

Taulukoissa 7 ja 9...11 on esitetty kirjallisuudesta saatuihin tietoihin perustuva yhteenveto otsonin vaikutuksesta erityyppisten ruostumattomien terästen korroosionkestävyyteen puhtaassa vedessä sekä erityyppisissä kloridi- ja prosessiliuoksissa.

Ionivaihdetussa vedessä ja jäähdytysvesiliuoksissa suoritetuissa kokeissa, pH-arvo 6...8,5 ja lämpötila 20...30 °C, ei otsonilla ole havaittu olevan vaikutusta austeniittisten AISI 304-, 304L- ja 316L-, ferriittisen AISI 430- tai martensiittisen AISI 403 -tyyppisen ruostumattoman teräksen korroosionkestävyyteen (Matsudaira et al. 1981, Sato et al. 1982, Wellauer & Oldani 1990). Kaikilla edellä mainituilla materiaaleilla korroosionopeudet otsonipitoisissa ($O_3 = 0,02...2,1$ mg/l), ja otsonittomissa liuoksissa ovat hyvin pieniä, alle 1 $\mu\text{m/a}$. Myöskään liuoksen virtausnopeudella ei ole todettu olevan vaikutusta ruostumattomien terästen korroosionopeuteen (Matsudaira et al. 1991 ja Sato et al. 1982). Pienet korroosionopeudet johtuvat siitä, että ruostumattomat teräkset ovat otsonipitoisissa liuoksissa passiivitilassa. Hyvin pienistä korroosionopeuksista huolimatta AISI 304L- ja 316L-tyyppisillä ruostumattomilla teräksillä voi voimakkaasti hapettavissa otsonipitoisissa vesiliuoksissa esiintyä piste- ja rako-korroosiota (Wellauer & Oldani 1990).

Otsonin hapettavan vaikutuksen vuoksi ruostumattomien terästen korroosio-potentiaalit ovat otsonipitoisissa liuoksissa selvästi korkeammalla kuin liuoksissa joissa ei ole otsonia. Puhtaassa vedessä (ionivaihdettu vesi, $T = 20$ °C, $O_3 = 2,1$ mg/l) AISI 304-, 430- ja 403 -tyyppisten ruostumattomien terästen korroosio-potentiaalit nousevat otsonin vaikutuksesta noin 700 mV. Korkein korroosio-potentiaali +860 mV_{SCE} oli runsaimmin seostetulla AISI 304 -teräksellä ja matalin +750 mV_{SCE} vähiten seostetulla AISI 403 -teräksellä (Sato et al. 1982).

Todellisissa jäähdytysvesiympäristöissä suoritetuissa kokeissa ($T = 20...25$ °C, pH = 8,5, $O_3 = 0,3$ mg/l) ruostumattomien AISI 304L- ja 316L-terästen korroosio-potentiaalit ovat otsonipitoisissa liuoksissa 200 mV korkeampia kuin liuoksissa, joissa ei ole otsonia (Wellauer & Oldani 1990).

Poikkeuksen edellisiin muodostavat Kaiga et al. (1987) tekemät kokeet, joissa otsoni kiihdytti austeniittisen AISI 304 -tyyppisen ruostumattoman teräksen syöpymistä puhtaassa vedessä. Otsonipitoisuudella 0,8 mg/l syöpymisnopeus oli luokkaa 55 $\mu\text{m/a}$, kun otsonittomissa liuoksissa ei todettu syöpymistä.

Puunjalostusteollisuuden materiaalinvalintaa varten otsonin vaikutusta erityyppisten ruostumattomien terästen korroosioikäytymiseen on tutkittu tehtaalla ionivaihdetussa vedessä otsonilaitoksen kaasu-vesi-erottimen jälkeisessä putkilinjassa (Bardsley 1995) ja todellisissa otsonivalkaisun olosuhteissa (Klarin & Pehkonen 1995) sekä kosteassa kaasumaisessa otsonissa (Bardsley 1995 ja Klarin & Pehkonen 1995).

Tehtaalla otsonilaitoksen kaasu-vesi-erottimen jälkeisessä putkilinjassa suorite-
tuissa kokeissa (otsonikylläinen ionivaihdettuvesi, $T = 15...21^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3,5$) pie-
nimmät korroosionopeudet, $5 \mu\text{m/a}$, mitattiin austeniittisille ruostumattomille
AISI 304L- ja 316L-teräksille. Kokeissa todettiin, että ruostumattomien terästen
korroosionopeus kasvaa teräksen seostuksen kasvaessa, kuva 11. Austeniittisista
ruostumattomista teräksistä suurin korroosionopeus, $110 \mu\text{m/a}$, oli 6%Mo-
tyyppisellä AL6XN-teräksellä. Duplex-ruostumattomien SAF 2304-, 2507- ja
Avesta 2205 Code Plus Two -terästen korroosionopeudet olivat suurempia kuin
austeniittisten AISI 304L- ja 316L-terästen, mutta pienempiä kuin runsaasti
seostetun austeniittisen AL6XN-teräksen. Kaikissa tapauksissa syöpyminen
tapahtui yleisen korroosion mekanismilla.

Vastaavan suuntaisia tuloksia on saatu myös tehtaalla todellisissa otsonivalkaisun
olosuhteissa suoritetuissa upotuskokeissa (Klarin & Pehkonen 1995). Kokeissa
erityyppisten ruostumattomien terästen korroosionopeudet olivat $6...30 \mu\text{m/a}$.

Otsonin vaikutusta austeniittisten ruostumattomien AISI 304L-, 316L-, 317L- ja
254 SMO- sekä duplex-ruostumattomien SAF 2205, 2304, ja 2507 -terästen
korroosionkestävyyteen otsonivalkaisuolosuhteissa on selvitetty myös labora-
toriossa tehdyillä sähkökemiallisilla mittauksilla (Tislattu vesi + Na_2SO_4 , $\text{pH} = 3$,
 $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{O}_3 = 15 \text{ mg/l}$) (Klarin & Pehkonen 1995). Otsoni nosti
ruostumattomien terästen korroosiopotentiaaleja noin $500...700 \text{ mV}$. Ruostu-
mattomat teräkset olivat otsonipitoisissa liuoksissa passiivitulassa eikä
otsonipitoisuuksien vaihtelulla ($\text{O}_3 = 2...30 \text{ mg/l}$) todettu olevan vaikutusta
ruostumattomien terästen korroosiokäyttäytymiseen.

Kokeissa havaittiin eroja eri terästen välillä korroosiopotentiaaleissa ja
sekundääripassiivialueen virrantiheyksissä sekä transpassiivisen syöpymisen
kynnyspotentiaalissa, kuvat 12 ja 13. Austeniittisten ruostumattomien terästen
korroosiopotentiaalit olivat korkeampia kuin duplex-ruostumattomien terästen.
Austeniittisillä ruostumattomilla teräksillä korroosiopotentiaalit laskivat seostus-
asteen kasvaessa. Seostuksen kasvaessa myös sekundaaripassiivialueen virran-
tiheydet kasvoivat ja transpassiivisen syöpymisen kynnyspotentiaali laski. Seos-
aineista Mo ja Ni vaikuttavat laskevasti korroosiopotentiaalien arvoihin. Lisäksi
Mo laski transpassiivisen syöpymisen kynnyspotentiaalia. Duplex-ruostu-
mattomien terästen sekundääripassiivialueen virrantiheydet olivat pienempiä ja
transpassiivisen syöpymisen kynnyspotentiaalit matalampia kuin austeniittisilla
ruostumattomilla teräksillä.

Kloridien ja otsonin vaikutusta ruostumattomien terästen korroosionkestävyyteen
on tutkittu ainoastaan neutraaleissa kloridiliuoksissa ($0,5\text{N NaCl}$ ja keinotekoinen
merivesi) ja näissäkin olosuhteissa vain austeniittisellä AISI 304 teräksellä (Lu &
Duquette 1990, Brown et al. 1992 ja Brown & Duquette 1994).

Keinotekoisessa merivedessä ($\text{pH} = 7,5$, $T = 23^{\circ}\text{C}$ ja $\text{O}_3 = 0...1,2 \text{ mg/l}$) AISI 304
tyyppisellä ruostumattomalla teräksellä suoritetuissa lyhytaikaisissa sähkökemial-
lisissa kokeissa (upotusaika 1 tunti) erot otsonipitoisen liuoksen ja puhtaan
liuoksen välillä olivat kuitenkin pieniä, $0,9 \mu\text{m/a}$ ($\text{O}_3 = 2,3 \text{ mg/l}$) ja $1,2 \mu\text{m/a}$ ($\text{O}_3 =$
 0 tai $0,02 \text{ mg/l}$). Pitemmillä koeajoilla (upotusaika 17 tuntia) korroosionopeudet

pienenivät edelleen, eikä otsonilla todettu enää olevan vaikutusta korroosionopeuteen (Brown & Duquette 1994). Huolimatta pienistä korroosionopeuksista pitkäaikaisissa upotuskokeissa (koeaika 30 vrk) todettiin otsonin ($O_3 = 0,8 \text{ mg/l}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,5$) altistavan AISI 304 -tyyppisen ruostumattoman teräksen rakokorroosiolle (Brown & Duquette 1994).

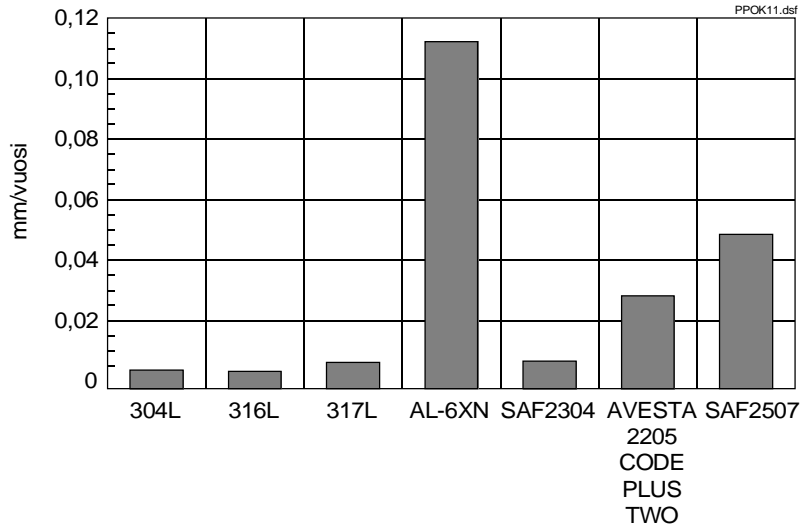
Otsoni nosti ruostumattomien AISI 304- ja 304L-terästen korroosipotentiaaleja myös 0,5 N NaCl liuoksessa ja keinotekoisessa merivedessä. Otsonipitoisuuden kasvaessa myös pistesyöpymien ydintymispotentiaali nousi. Otsoni ei vaikuttanut pistesyöpymien uudelleen passivoitumispotentiaaliin, kuva 14. Tulosten perusteella otsoni näyttää hidastavan paikallisen korroosion ydintymistä. Mutta koska otsoni ei vaikuta pistesyöpymien uudelleenpassivoitumispotentiaaliin, vaikka korroosio-potentiaali nousee, niin rakokorroosioalttius kasvaa, mikäli rakenteessa on sopivia rakokorroosion ydintymispaikkoja (Lu & Duquette 1990).

Virtausnopeus vaikuttaa austeniittisen AISI 304 -teräksen korroosionkestävyyteen otsonia sisältävissä kloridiliuoksissa. Kokeissa on todettu, että otsoni stabiloi teräksen pinnalle muodostuvaa oksidikerrosta. Pysyvyys riippuu kuitenkin liuoksen virtausnopeudesta. Pysyvyys paranee virtauksen kasvaessa, mikäli virtaus pysyy laminaarisena. Voimakkailla virtauksilla, jos virtaus on turbulентtinen, ja suurilla otsonipitoisuuksilla ($O_3 = 1,2 \text{ mg/l}$) ruostumattoman AISI 304 -teräksen piste- ja rakokorroosio alttius kasvaa (Brown et al. 1992).

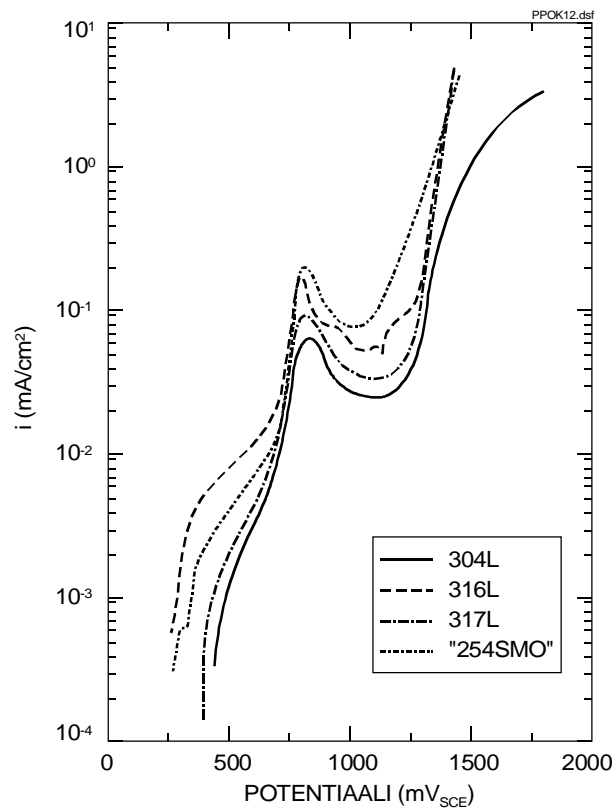
Perinteisillä AISI 304L- ja 316L-tyyppisillä ruostumattomilla teräksillä on kaasumaisessa otsonissa hyvä korroosionkestävyys. Otsonaattoreiden ja otsonilaitosten rakennemateriaaleina käytetäänkin yleisesti juuri austeniittisia AISI 304L- ja 316L-tyyppisiä ruostumattomia teräksiä. Putkiliitokset voidaan tehdä joko hitsaamalla tai laippaliitoksin. Korroosionkestävyyden maksimoimiseksi on pyrittävä mahdollisimman sileisiin pintoihin (Damez 1982 ja Byrd & Knoernschild 1992). Otsonilaitosten hitsausliitosten ja putkien korroosionkestävyyttä on pyritty parantamaan myös passivoimalla putket typpihapolla (Berry et al. 1995).

Bardsleyn (1995) tehtaalla otsonilaitoksen ja otsonivaiheen välisessä putkilinjassa kaasumaisessa otsonissa suorittamissa pitkäaikaisissa kokeissa ($T = 15...21 \text{ }^\circ\text{C}$, kostea happikaasu 6...8 paino-% O_3) ei AISI 304L-, 316L-, 317L-, AL6XN-, SAF 2304-, 2507-, Avesta 2205 Code Plus Two 2205 -teräksissä tai niiden hitseissä, havaittu korroosiota.

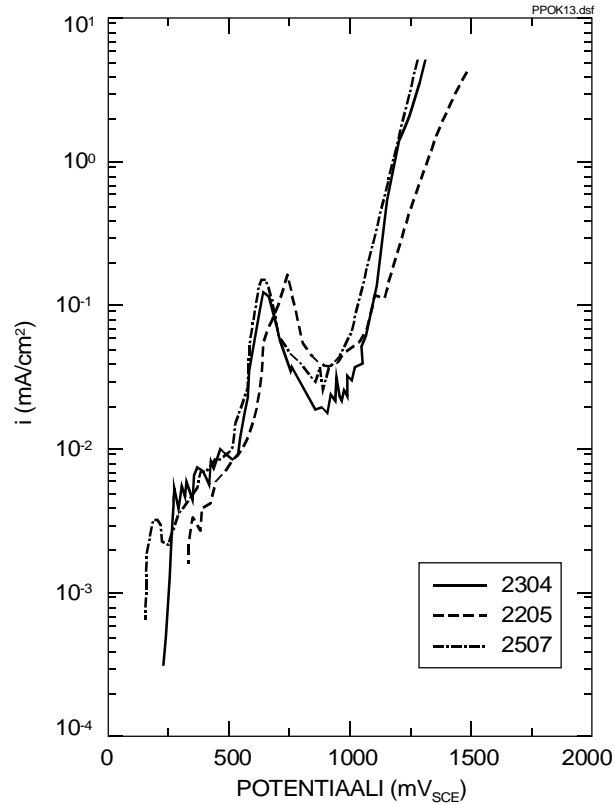
Myös Klarin ja Pehkonen (1995) ovat todenneet, että ruostumattomien, AISI 304L-, 316L-, 654 SMO-, SAF 2205- ja 6%Mo-tyyppisten ruostumattomien terästen korroosionopeudet ovat paineistetussa virtaavassa kosteassa happi/otsonikaasussa (paine 10 atm) hyvin pieniä. Kokeissa runsaasti seostettujen austeniittisten 654 SMO- ja 6%Mo-tyyppisen ja duplex-ruostumattoman SAF 2205 -teräksen korroosionopeudet olivat suurempia kuin perinteisten austeniittisten AISI 304L- ja 316L-terästen.



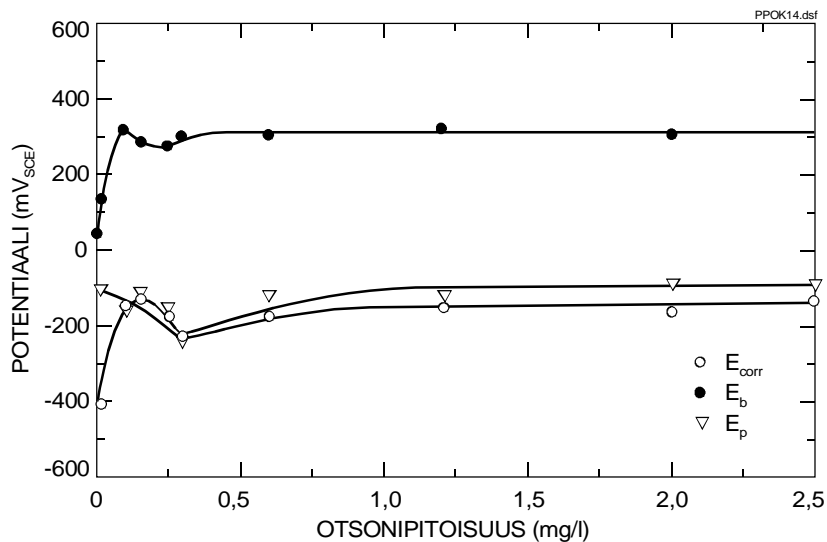
Kuva 11. Seostuksen vaikutus ruostumattomien terästen korroosionopeuteen otsonipitoisessa vedessä (Upotuskoe, otsonikylläinen ionivaihdettu vesi, $T = 15...21\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3,5$, virtausnopeus $0,12\text{ m/s}$) (Bardsley 1995).



Kuva 12. Erityyppisten austeniittisten ruostumattomien terästen anodisia polarisaatiokäyriä otsonipitoisessa liuoksessa (Ionivaihdettu vesi + Na_2SO_4 , $\text{pH} = 3$, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{O}_3 = 15\text{ mg/l}$) (Klarin & Pehkonen 1995).



Kuva 13. Erityyppisten duplex-ruostumattomien terästen anodisia polarisaatiokäyriä otsonipitoisessa liuoksessa (Ionivaihdettu vesi + Na_2SO_4 , $\text{pH} = 3$, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{O}_3 = 15 \text{ mg/l}$) (Klarin & Pehkonen 1995).



Kuva 14. Otsonipitoisuuden vaikutus ruostumattoman AISI 304L -teräksen korroosiopotentiaaliin (E_{corr}), pistesyöpyminen ydintymispotentiaaliin (E_b) ja pistesyöpymien uudelleen passivoitumispotentiaaliin (E_p) 0,5N NaCl-liuoksessa ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$) (Lu & Duquette 1990).

Taulukko 9. Austeniittisten ruostumattomien terästen korroosionkestävyys otsonipitoisissa liuoksissa.

Materiaali	Liuos	pH-arvo	Lämpötila °C	Cl ⁻ -pitoisuus mg/l	O ₃ -pitoisuus mg/l	Virtausnopeus m/s	E _{corr} mV _{SCE}	Korroosionopeus μm/a
AISI 304	H ₂ O (ionivaihdettu), (<1 μS/cm) Matsudaira et al. 1981	-	23	-	0	Seisova	+50	0,25
						0,05...0,1	-	0,25
						1,7	-	0,25
					2,1	Seisova	+860	0,25
						0,05...0,1	-	0,25
						1,7	-	0,25
	Jäähdytysvesi Meier & Lammering 1987	8,5...8,8	32	65	0	2,1...2,5		0,5...1,27
					0,5	2,1...2,5		
	Jäähdytysvesi Kaiga et al., 1987	?	30	?	0	0,002	-	0
					0,8	0,002	-	55
Otsonoitu vesijohtovesi Climax 1981	-	2-21	-	-	-	-	<2,5	
Keinotekoinen merivesi Brown & Duquette 1994	7,5	23	≈ 35000	0	-	-200	0,4	
				0,02	-	-200	0,5	
				2,3	-	+90	0,3	
0,5 N NaCl Brown & Duquette 1994	5	25	17725	0	-	-464	-	
				0,02	-	-111	-	
				1,2	-	-29	-	
Kemianteollisuus Climax 1981	-	25	-	-	-	-	2,5	
	O ₃ -pitoisuus 0,23% kaasuvirrasta + 0,1 mg/l N ₂ O ₅							
AISI 304L	Jäähdytysvesi Wellauer & Oldani 1990 (25...30 mg/l SO ₄ ²⁻)	8,5	20...25	15...20	0	-	+260	< 0,013
					0,3	-	+460	< 0,013
	Jäähdytysvesi Viera et al. 1994 (128 mg/l SO ₄ ²⁻)	7,1...7,3	30?	86	0	-	-50	-
					0,5	-	+200	-
	Ionivaihdettuvesi Bardsley 1995	3,5	15...21	-	-	kylläinen	0,12	-
	O ₃ -pitoisuus 6...8 % kaasuvirrasta							

Taulukko 9 jatkuu. Austeniittisten ruostumattomien terästen korroosionkestävyys otsonipitoisissa liuksissa.

Materiaali	Liuos	pH-arvo	Lämpötila °C	Cl ⁻ -pitoisuus mg/l	O ₃ -pitoisuus mg/l	Virtausnopeus m/s	E _{corr} mV _{SCE}	Korroosionopeus µm/a
AISI 316	Otsonoitu vesijohtovesi ^{Climax 1981}	-	2-21	-	-	-	-	<2,5
	Kemianteollisuus ^{Climax 1981} O ₃ -pitoisuus 0,23 % kaasuvirrasta + 0,1 mg/l N ₂ O ₅	-	25	-	-	-	-	10
AISI 316L	Jäähdytysvesi ^{Wellauer & Oldani 1990} (25...30 mg/l SO ₄ ²⁻)	8,5	20...25	15...20	0 0,3	- -	+260 +460	< 0,013 < 0,013
	Ionivaihdettuvesi ^{Bardsley 1995} O ₃ -pitoisuus 6...8 % kaasuvirrasta	3,5	15...21	-	kylläinen	0,12	-	5
AISI 317L	Ionivaihdettuvesi ^{Bardsley 1995} O ₃ -pitoisuus, 6...8 % kaasuvirrasta	3,5	15...21	-	kylläinen	0,12	-	10
AL-6XN (20Cr-24Ni-6Mo)	Ionivaihdettuvesi ^{Bardsley 1995} O ₃ -pitoisuus 6...8 % kaasuvirrasta	3,5	15...21	-	kylläinen	0,12	-	110

Taulukko 10. Duplex-ruostumattomien terästen korroosionkestävyys otsonipitoisissa liuksissa.

Materiaali	Liuos	pH-arvo	Lämpötila °C	Cl ⁻ -pitoisuus mg/l	O ₃ -pitoisuus mg/l	Virtausnopeus m/s	E _{corr} mV _{SCE}	Korroosionopeus μm/a
SAF 2304	Ionivaihdettuvesi ^{Bardsley 1995} O ₃ -pitoisuus 6...8 % kaasuvirrasta	3,5	15...21	-	kylläinen	-	-	10
Avesta 2205 Code Plus Two	Ionivaihdettuvesi ^{Bardsley 1995} O ₃ -pitoisuus 6...8 % kaasuvirrasta	3,5	15...21	-	kylläinen	-	-	30
SAF 2507	Ionivaihdettuvesi ^{Bardsley 1995} O ₃ -pitoisuus 6...8 % kaasuvirrasta	3,5	15...21	-	kylläinen	-	-	50

Taulukko 11. Martensiittisten ja ferriittisten ruostumattomien terästen korroosionkestävyys otsonipitoisissa liuksissa.

Materiaali	Liuos	pH-arvo	Lämpötila °C	Cl ⁻ -pitoisuus mg/l	O ₃ -pitoisuus mg/l	Virtausnopeus m/s	E _{corr} mV _{SCE}	Korroosionopeus μm/a
Martensiittinen AISI 403	Ionivaihdettuvesi (<1 μS/cm) ^{Matsudaira et al. 1981}	-	23	-	0	Seisova	-	0,25
						0,05...0,1	-	0,25
					2,1	Seisova	-	0,25
					0,05... 0,1	-	0,25	
Ferriittinen AISI 430	Ionivaihdettuvesi (<1 μS/cm) ^{Matsudaira et al. 1981}	-	23	-	0	Seisova	-	0,50
						0,05...0,1	-	0,25
					2,1	Seisova	-	0,25
					0,05... 0,1	-	0,25	

5.4 KUPARI JA KUPARISEOKSET

Taulukoissa 12...14 on esitetty kirjallisuudesta saatuihin tietoihin perustuva yhteenveto otsonin vaikutuksesta kuparin ja erityyppisten kupariseosten korroosionkestävyyteen puhtaassa vedessä sekä erityyppisissä jäähdytysvesissä.

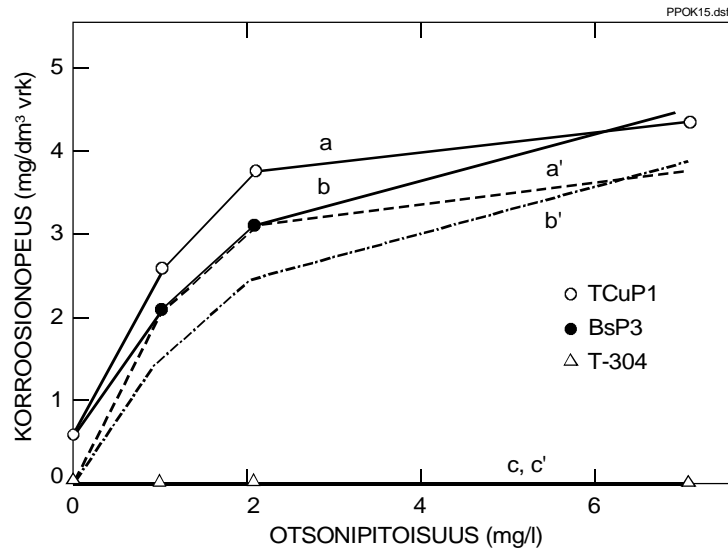
Puhtaassa ionivaihdetussa vedessä otsonin on todettu kiihdyttävän puhtaan kuparin ja messingin (60Cu-40Zn) korroosiota, kuva 15. Seisovassa ionivaihdetussa vedessä lämpötilassa 23 °C ja otsonipitoisuudella 2 mg/l korroosionopeudet olivat 5...6 kertaa suurempia kuin liuoksissa, joissa ei ollut otsonia (Matsudaira et al. 1981, Sato et al. 1982).

Veden virtausnopeus vaikuttaa korroosionopeuteen. Voimakkaasti virtaavassa vedessä korroosionopeudet ovat suurempia kuin seisovassa tai hitaasti virtaavassa vedessä. Virtausnopeudella 1,7 m/s sekä kuparin että messingin korroosionopeudet olivat otsonipitoisissa liuoksissa noin 7...8 kertaa suurempia kuin liuoksissa, joissa ei ollut otsonia (Matsudaira et al. 1981, Sato et al. 1982).

Samansuuntaisia tuloksia on saatu myös luonnonvesissä suoritetuissa kokeissa (Kaiga et al. 1987). Kun virtausnopeus oli 1 m/s, kuparin korroosionopeus oli otsonipitoisissa liuoksissa ($O_3 = 0,5...0,9$ mg/l) noin 4 kertaa suurempi kuin liuoksissa, joissa ei ollut otsonia. Poikkeuksena puhtaan veden tuloksiin on se, että pienemmillä virtausnopeuksilla, virtausnopeus 0,53 m/s, kuparin korroosionopeus pieneni otsonin vaikutuksesta.

Todellisissa tai simuloituissa jäähdytysvesiolosuhteissa suoritettujen kokeiden kohdalla, pH = 7,2...9,1 ja T = 20...38 °C, tuloksissa on hajontaa ja tulokset ovat osittain ristiriitaisia. Osassa tutkimuksia pienten otsonipitoisuuksien ($O_3 < 0,3$ mg/l) on todettu hidastavan kuparin ja erityyppisten kupariseosten syöpymistä (Wellauer & Oldani 1990, Meier & Lammering 1987). Toisaalta osassa kokeista otsonilla ($O_3 < 0,1$ mg/l) ei ole todettu olevan merkittävää vaikutusta syöpymisnopeuteen (Yang et al. 1993, Wellauer & Oldani 1990). Meier & Lammeringin (1987) ja Coppenger et al. (1991) mukaan otsonin vaikutus kuparin ja kupariseosten korroosionkestävyyteen ei eroa muista kemiallisista vedenkäsittelykemikaaleista.

Vaikka pienet otsonipitoisuudet eivät jäähdytysvesiolosuhteissa juuri vaikuta kuparin tai kupariseosten syöpymisnopeuteen niin suurilla otsonipitoisuuksilla, $O_3 \approx 1$ mg/l, kuparin ja kupariseosten syöpyminen kiihtyy. Tutkimusten mukaan happipitoisissa sekä vähän otsonia sisältävissä liuoksissa kuparin ja kupariseosten pinnalle muodostuu ohut oksidikerros, joka suojaa syöpymiseltä (Kyas et al. 1989, Wellauer & Oldani 1990, Strittmatter et al. 1992). Suurilla otsonipitoisuuksilla pinnalle muodostuva Cu_2O -oksidi ei enää ole pysyvä, vaan Cu^+ -ioni hapettuu otsonin vaikutuksesta todennäköisesti Cu^{2+} -ioniksi, jolloin materiaali syöpyy.



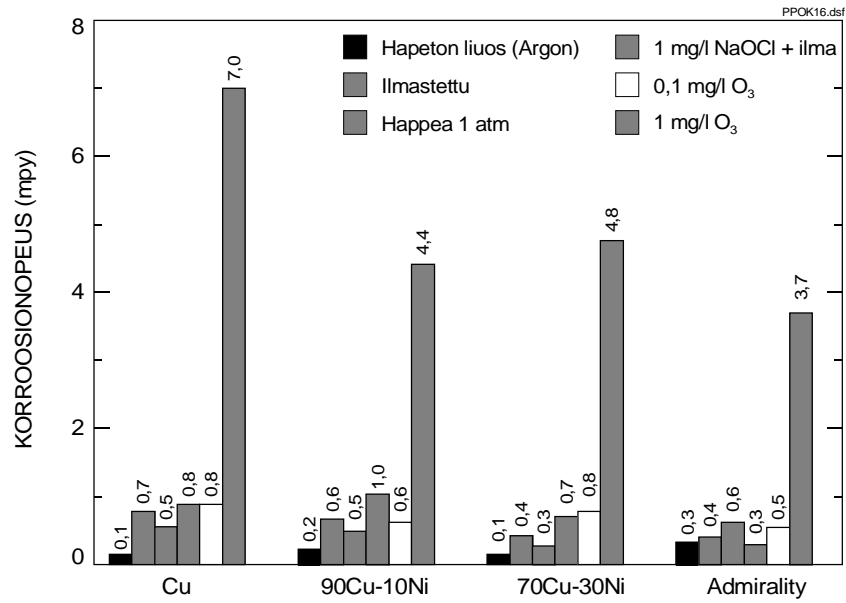
a, b ja c = liuoksessa sekä happea että otsonia
a', b' ja c' = edellisistä käyristä vähennetty hapen vaikutus

Kuva 15. Otsonin vaikutus kuparin (TCuP1) ja messingin (BsP3) korroosionopeuteen puhtaassa ionivaihdetussa vedessä ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$). Otsonipitoisuuksilla $< 2,1\text{ mg/l}$ liuoksen happipitoisuus on $8,5\text{ mg/l}$ ja yli $3,5\text{ mg/l}$ otsonipitoisuuksilla happipitoisuus on 38 mg/l . $1\text{ mg/dm}^2\text{ day} = 0,0365/\rho\text{ mm/a}$. (Sato et al. 1982).

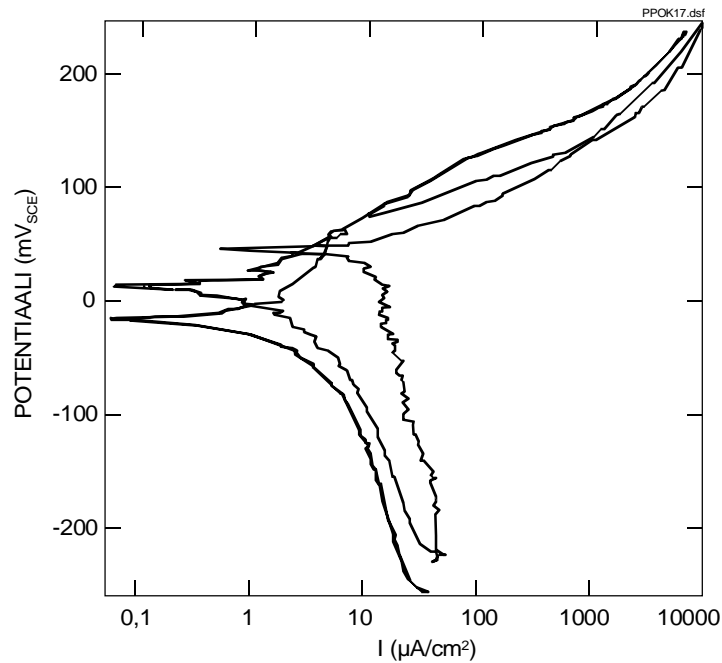
Otsonin on todettu kiihdyttävän enemmän kuparin kuin kupariseosten syöpymistä, kuva 16. Yang et al. (1993) mukaan eri kupariseosten korroosionkestävyys jäähditysvesiympäristöissä paranee seuraavasti: Amiraliteettimessinki ($70\text{Cu}29\text{Zn}1\text{Sn}$) $> 70\text{Cu}30\text{Ni} > 90\text{Cu}10\text{Ni} > \text{Cu}$.

Arvioitaessa kuparin ja kupariseosten soveltuvuutta otsonipitoisiin ympäristöihin on myös veden koostumus otettava huomioon. Otsoni kiihdyttää kuparin ja kupariseosten syöpymistä erityisesti liuoksissa, joissa materiaalien pinnoille ei muodostu pysyviä sähköjohtamattomia kerrostumia. Otsonin haitallinen vaikutus pienenee mikäli kerrostumien muodostuminen on mahdollista (Strittmatter et al. 1992, Yang et al. 1993).

Otsoni nostaa kuparin ja kupariseosten korroosipotentiaaleja. Jäähditysvesiympäristössä otsonin vaikutus ei ole niin suuri kuin ruostumattomilla teräksillä, ja muutoksen suuruus riippuu seostuksesta (taulukot 12...14). Polarisaatiomittauksissa otsonin on todettu vaikuttavan kuparin ja kupariseosten anodiseen passivoitumiseen. Happipitoisissa liuoksissa ja liuoksissa, joissa on vähän otsonia ($\text{O}_3 \approx 0,1\text{ mg/l}$) kuparilla on kapea passiivialue, kuva 17. Suurilla otsonipitoisuuksilla ($\text{O}_3 = 1\text{ mg/l}$) passiivialue häviää tai se rikkoutuu korroosipotentiaalinvälittämässä läheisyydessä (Yang et al. 1993).



Kuva 16. Otsonin vaikutus kuparin ja erityyppisten kupariseosten korroosionopeuteen keinotekoisessa järvivedessä (Michigan järvi). 1 mpy = 0,0254 mm/a. (Strittmatter et al. 1992).



Kuva 17. Kuparille järvivedessä mitattuja polarisaatiokäyriä (Yang et al. 1993).

Taulukko 12. Yhteenveto kuparille erityyppisissä otsoniympäristöissä suoritetuista kokeista.

Materiaali	Liuos	pH-arvo	Lämpötila °C	Cl ⁻ -pitoisuus mg/l	O ₃ -pitoisuus mg/l	Virtausnopeus m/s	E _{corr} mV _{SCE}	Korroosionopeus μm/a
Cu (JIS TCuP1)	Ionivaihdettuvesi (<1 μS/cm) Matsudaira et al. 1981	-	23	-	0	Seisova	-	2,5
						0,05...0,1	-	2,8
						1,7	-	3,8
					2,1	Seisova	-	15,5
						0,05...0,1	-	16,0
						1,7	-	25,4
Cu	Jäähdytysvesi (keinotekoinen liuos) Yang et al. 1993	7,23...9,13	38	2	0	-	-11...-5	12,7...17,8
					0,1	-	+25	20,3
					1	-	+20	177,8
Cu	Jäähdytysvesi Hettiarachchi 1991b	7,3	25	195	0	-	-111	-
					1,5	-	-61	-
					3	-	-81	-
Cu	Jäähdytysvesi Coppenger et al. 1991 (todelliset olosuhteet)	8,9	30	43	0,1	-	-	5,3...34,0
Cu	Jäähdytysvesi Kaiga et al. 1987	-	30	-	0	0,5	-	15,6
						1	-	19,3
					0,5...0,9	1	-	84,1
					1,2	0,5	-	4,9
					3,2...3,5	1	-	109,9
Cu	Jäähdytysvesi Wellauer & Oldani 1990	8,5	20...25	15...20	0	-	+18	1,7
					0,3	-	-12	1,6
Cu	Jäähdytysvesi Meier & Lammering 1987	8,5...8,8	32	65	0	-	-	22,8...40,6
					<0,5	-	-	10,2...12,7

Taulukko 13. Yhteenveto kupari-nikkeliseoksille erityyppisissä otsoniympäristöissä suoritetuista kokeista.

Materiaali	Liuos	pH-arvo	Lämpötila °C	Cl ⁻ -pitoisuus mg/l	O ₃ -pitoisuus mg/l	Virtausnopeus m/s	E _{corr} mV _{SCE}	Korroosionopeus μm/a
90Cu-10Ni	Jäähdytysvesi (keinotekoinen liuos) ^{Yang et al. 1993}	7,23...9,13	38	2	0	-	-10...+9	12,7...15,2
					0,1	-	+20	15,2
					1	-	-3	111,8
70Cu-30Ni	Jäähdytysvesi (keinotekoinen liuos) ^{Yang et al. 1993}	7,23...9,13	38	2	0	-	-95...-5	7,6...10,2
					0,1	-	-85	20,3
					1	-	+7	121,9
CuNi10Fe ASTM B111C- 700600	Jäähdytysvesi ^{Wellauer & Oldani 1990}	8,5	20...25	15...20	0	-	+88	8,5
					0,3	-	+58	1,1
CuNi30Fe ASTM B111C- 71640	Jäähdytysvesi ^{Wellauer & Oldani 1990}	8,5	20...25	15...20	0	-	+58	1,4
					0,3	-	+18	1,1
90Cu10Ni	Jäähdytysvesi ^{Meier & Lammering 1987}	8,5...8,8	32	65	0	-	-	22,9
					<0,5	-	-	12,7

Taulukko 14. Yhteenvedo muille kupariseoksille erityyppisissä otsoniympäristöissä suoritetuista kokeista.

Materiaali	Liuos	pH-arvo	Lämpötila °C	Cl ⁻ -pitoisuus mg/l	O ₃ -pitoisuus mg/l	Virtausnopeus m/s	E _{corr} mV _{SCE}	Korroosionopeus μm/a
Messinki (JIS BsP3)	Ionivaihdettu vesi (<1 μS/cm) ^{Matsudaira et al. 1981}	-	23	-	0	0	-	2,8
						0,05...0,1	-	3,6
						1,7	-	6,9
					2,1	0	-	14,5
						0,05	-	22,9
						1,7	-	50,8
CuZn20Al ASTM B111C-68700	Jäähdytysvesi ^{Wellauer & Oldani 1990}	8,5	20...25	15...20	0	-	-12	1,5
					0,3	-	-42	0,8
70Cu29Zn	Jäähdytysvesi ^{Meier & Lammering 1987}	8,5...8,8	31,7	65	0,5			
Amiraliteetti-messinki 70Cu29Zn1Sn	Jäähdytysvesi (keinotekoinen liuos) ^{Yang et al. 1993}	7,23...9,13	38	2	0	-	-147...-77	10,2...15,2
					0,1	-	-60	12,7
					1	-	-22	94,0
Amiralitetti messinki	Jäähdytysvesi ^{Meier & Lammering 1987}	8,5...8,8	32	65	0	-	-	20,3
					<0,5	-	-	17,8
Alum. messinki (B2TF2)	Jäähdytysvesi ^{Kaiga et al. 1987}	-	30	-	0	0,002	-	35,8
					0,9	0,002	-	78,1

5.5 MUUT MATERIAALIT

Taulukossa 15 on esitetty kirjallisuudesta saatuihin tietoihin perustuva yhteenveto otsonin vaikutuksesta muiden kuin edellä mainittujen metallisten materiaalien korroosionkestävyyteen erityyppisissä otsonipitoisissa käyttöympäristöissä. Muovien ja kumien soveltuvuutta otsonipitoisiin käyttöympäristöihin on käsitelty taulukoissa 7, 16 ja 17. Lisäksi taulukossa 7 on esitetty käytännön kokemuksiin perustuva yhteenveto erityyppisten materiaalien soveltuvuudesta otsonipitoisiin ympäristöihin.

5.5.1 Titaani ja titaaniseokset

Jäähdytysvesiolosuhteissa suoritetuissa kokeissa, $T = 20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8,5$ $\text{Cl}^- = 15\text{--}20\text{ mg/l}$, ei otsonilla todettu olevan vaikutusta puhtaan titaanin, Ti Grade 2, korroosionkestävyyteen. Sekä otsonipitoisessa ($\text{O}_3 = 0,3\text{ mg/l}$) että otsonittomassa vedessä titaanin syöpymisnopeudet olivat hyvin pieniä alle $0,02\text{ }\mu\text{m/a}$ (Wellauer & Oldani 1990). Titaanin hyvä korroosionkestävyys otsonipitoisissa vesiliuoksissa perustuu titaanin pinnalle hapettavissa olosuhteissa muodostuvaan ohueen suojaavaan oksidikerrokseen.

Laboratoriomittakaavassa suoritetuissa otsonivalkaisukokeissa, pH-arvo hapan tai neutraali, on titaanisen reaktioastian todettu kestävän hyvin (Laxén et al. 1990).

Otsonoidussa keinotekoisessa merivedessä ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,5$, $\text{O}_3 = 0,8\text{ mg/l}$) suoritetuissa upotuskokeissa puhtaalla titaanilla on todettu lievää paikallista korroosiota. Vastaavissa ilman otsonia suoritetuissa vertailukokeissa ei titaanissa todettu syöpymiä (Brown & Duquette 1994).

5.5.2 Nikkeli ja nikkelseokset

Keinotekoisessa merivedessä ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,5$, $\text{O}_3 = 0\text{--}2,3\text{ mg/l}$) Monel 400 Ni-Cu-seoksen syöpymisnopeus kasvaa otsonipitoisuuden kasvaessa (Taulukko 15). Lyhyillä koeajoilla (upotusaika n. 1 tunti) Monel 400 oli sähkökemiallisten mittausten perusteella altis rakokorroosiolle. Pitkillä koeajoilla (koeaika 17 tuntia) pistesyöpymien uudelleenpassivoitumispotentiali kasvoi korroosipotentialiin verrattuna, jolloin on mahdollista, että ydintyneet pistesyöpymät eivät välttämättä kasva kriittisenkokoisiksi (Brown & Duquette 1994).

Muiden nikkelseosten korroosionkestävyydestä ei ole julkaistu tietoja.

5.5.3 Muovit ja kumit

Erityyppisten muovien ja kumien soveltuvuus otsoniolosuhteisiin on riippuvainen siitä, onko kyseessä kuiva otsonipitoinen kaasu, otsonipitoinen kostea kaasu vaiko liuos, joka sisältää otsonia, taulukot 7, 16 ja 17.

Otsoni reagoi erittäin voimakkaasti kaikkien orgaanisten aineiden kanssa, joten luonnonkumista valmistetut tiivisteet ym. komponentit eivät sovellu kohteisiin, joissa on otsonia. Synteettisistä kumeista otsonia kestävä klorosulfonoitu polyeteeni (Hypalon) ja etyleenipropyyleeni sekä fluoroelastomeerit (esim. Viton A) (Damez 1982, Schweitzer 1986, Peterson & Bergman 1995).

Muovimateriaaleista ainakin PTFE (teflon), PVDF, ECTFE (halar), vinyyliesteri ja PVC kestävä hyvin sekä kaasumaista kuivaa ja kosteaa otsonia että otsonia sisältäviä vesiliuoksia (Damez 1982, Schweitzer 1986, Petersson & Bergman 1995). Käytännön kokemusten perusteella fluoratuista hiilivedyistä valmistetut tiivisteet kestävä hyvin otsonipitoisia kaasuja (Byrd & Knoernschild 1992). Polyamidit, kuten nylon, polyetyleenit, polypropyleenit ja ABS, eivät kestä otsonia (Schweitzer 1986).

5.5.4 Muut materiaalit

Alumiini ja alumiiniseokset kestävä hyvin kuivaa otsonipitoista kaasua. Ne eivät kestä kosteaa otsonipitoista kaasua tai otsonipitoista vesiliuosta, taulukko 7.

Galvanoitu teräs kestää kuivaa otsonipitoista kaasua. Kosteassa otsonipitoisessa kaasussa ja otsonipitoisessa vesiliuoksessa galvanoitu teräs syöpyy, taulukot 7 ja 15.

Kulta, platina ja hopea kestävä hyvin kaasumaista otsonia, taulukko 15.

Taulukko 15. Yhteenveto eri materiaaleille otsoniympäristöissä suoritetuista kokeista.

Materiaali	Ympäristö	pH-arvo	Lämpötila °C	Cl ⁻ -pitoisuus mg/l	O ₃ -pitoisuus mg/l	Virtausnopeus m/s	E _{corr} mV _{SCE}	Korroosionopeus µm/a
Valurauta	Jäähdytysvesi ^{Kaiga et al.1987}	?	30	?	0	1	-	1729
					0,9	1	-	1777
Galvanoitu teräs	Jäähdytysvesi ^{Hettiarachchi 1991b}	-	-	-	0			n. 30
					3			n. 70
NiCu-seos Monel 400 UNS04400	Keinotekoinen merivesi ^{Brown et al. 1994}	7,5	23	-	0	-	-208	24
					0,02	-	-210	18
					1,2	-	-3	27
					2,3	-	-4	80+
Titaaniseos (Ti Grade 2, ASTM B338 Grade II)	Jäähdytysvesi ^{Wellauer & Oldani 1990}	8,5	20...25	15...20	0	-	+210	<0,02
					0,3	-	+660	<0,02
Kulta	Kaasumainen otsoni ^{Smith 1987} 98 % O ₂	-	100	-	-	-	-	<0,05
Platina	Kaasumainen otsoni ^{Smith 1987} 98 % O ₂	-	100	-	-	-	-	<0,05
Hopea	Kaasumainen otsoni ^{Smith 1987} 98 % O ₂	-	100	-	-	-	-	<0,05

Taulukko 16. Otsonin vaikutus erityyppisten muovimateriaalien käytettävyyteen. R = kestää (resistant), U = ei kestä (unsatisfactory), °C = (°F - 32)/1,8) (Schweitzer 1986).

PLASTICS	TEMP °F																				
	50	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440	460
ABS	U																				
ACRYLICS																					
ASBESTOS REINF., EPOXY																					
ASBESTOS REINF., PHENOLIC																					
CHLORINATED POLYETHER	R																				
CPVC	R																				
EPOXY																					
FLUOROCARBONS FEP	R																				
FLUOROCARBONS TFE	R																				
FURFURYL ALCOHOL																					
MORYL																					
PHENOLIC																					
POLYAMIDES-NYLON	U																				
POLYESTERS																					
BISPHENOL A-FUMURATE																					
HYDROGENATED BISPHENOL A-BISPHENOL A																					
ISOPHTHALIC																					
CHLORINATED POLYESTERS																					
POLYSTYRENES																					
POLYETHYLENE	U																				
POLYPROPYLENE	U																				
PVC-TYPE 1	R				U																
PVC-TYPE 2	R				U																
POLYVINYLIDENE CHLORIDE	R																				
VINYLDENE FLUORIDE	R																				
VINYL ESTER	R																				
RUBBERS																					
BUTYL GR-1	R																				
FLUORO ELASTOMERS VITON A	R																				
FLUORO ELASTOMERS KCL-F 3700																					
HARD RUBBER																					
HYPALON																					
KOROSEAL																					
NATURAL RUBBER (GRS)	U																				
NEOPRENE GR-M (CR)	R																				
NITRILE BUNA N (NBR)	U																				
NORDEL																					
POLYBUTADIENE																					
SILICONE																					
POLYURETHANE																					

Taulukko 17. Otsonin vaikutus muovien ja kumien korroosionkestävyyteen. (Vesiliuos 1: O₃ = 0...2,7 mg/l, T ≈ 30 °C, pH = 7,5...9,5, koeaika 34 ja 75 vrk, Kaasufaasi 1: kostea otsonipitoinen kaasu, O₃ = 0,3...1,0 p%, T = 45...50 °C, koeaika 34 ja 105 vrk, Kaasufaasi 2: kostea otsonipitoinen kaasu, O₃ < 6 p%, T ≈ 40 °C, koeaika 225 vrk) (Petersson & Bergman 1995).

Materiaali		Korroosionopeus, [mm/a]		
		vesiliuos 1	kaasufaasi 1	kaasufaasi 2
Lujitemuovit ja hartsit	A382 laminaatti	0,2	0,4	0,8
	A580 laminaatti	0,2	0,4	0,9
	Atlac 590	-	0,2	-
	A 590 laminaatti	0,1	0,3	0,8
	Derakane 411	-	0,3	-
	D 411 laminaatti	0,1	0,4	0,8
	D 440 laminaatti	0,2	0,3	0,8
	Derakane 470	-	0,2	-
	D 470 laminaatti	0,1	0,3	0,8
	Hetron 922	-	0,3	-
	H 922 laminaatti	0,2	0,5	1,1
	Hetron 970	-	0,2	-
	Hetron 980	-	0,2	-
	H 980 laminaatti	0,2	0,5	1,1
Kestomuovit	HDPE	<0,1	0,0	0,5...2,0
	PP	0,0...0,1	<0,1	1,3
	PVDF	0,0	0,0	0,0
	ECTFE	0,0	0,0	0,0
	PVC	<0,1	0,0	<0,1
Kumit	EDPM	<0,1	0,1...0,6	>2,0
	NBR	0,1...0,7	0,2...1,5	>1,5
	FPM	0,0...0,1	0,0	0,1...0,2
	Daniels Ebonite	0,1...0,5	0,4...2,8	>2,8

6 YHTEENVETO

Otsonin käyttöä puunjalostusteollisuudessa massan valkaisuissa on tutkittu jo yli sata vuotta. Vasta viime aikoina otsonivalkaisusta on tullut kaupallisesti merkittävä valkaisu prosessi. Otsonivalkaisu on tullut ajankohtaiseksi sen takia, että nykyisin on pyrkimyksenä vähentää kloorikemikaalien käyttöä tai päästä niistä kokonaan eroon. Otsonia voidaan käyttää sekä ECF-valkaisuissa (Elementary Chlorine Free) että TCF-valkaisuissa (Total Chlorine Free). ECF-valkaisuissa otsonilla voidaan korvata kaasukloori. TCF-valkaisuissa otsonia käytetään koska täysivalkaistuun massaan ei päästä pelkästään hapella, peroksidilla ja alkalilla.

Otsonia käytetään yleisesti myös juomaveden ja uimahallien veden puhdistuksessa, koska otsoni estää ja tuhoaa hyvin tehokkaasti bakteri- ja leväkasvustoa. Lisäksi otsonia käytetään myös teollisuuden ja jätevesilaitosten poistoilman käsittelyyn, ruuan sterilointiin sekä tekstiilien valkaisuun.

Otsoni, O_3 , on epästabiili hapen kolmiatominen allotrooppinen muoto ja normaaliolosuhteissa ilmaa raskaampi kaasu. Epästabiilisuutensa vuoksi otsonia ei voida varastoida eikä kuljettaa, vaan se joudutaan valmistamaan käyttöpaikalla. Teollisiin tarkoituksiin otsonia valmistetaan yleisesti joko ultraviolettivalon tai sähköpurkauksen avulla ilmasta tai happikaasusta.

Otsonin liukoisuus veteen on normaaliolosuhteissa noin 13 kertaa suurempi kuin hapen. Koska otsonin osapaine kaasuseoksissa on yleensä hyvin matala, niin sen pitoisuudet vesiliuoksissa ovat vain muutamia milligrammoja litrassa. Otsonin liukoisuuteen vaikuttavat mm. käytetty otsonaattori, lämpötila, liuoksen pH-arvo, paine, vedessä olevat epäpuhtaudet ja otsonin ”sekoituksen” tehokkuus.

Otsonin kemiallisista ominaisuuksista tärkein on kyky toimia hapettimena. Yleisesti käytetyistä valkaisu- ja vedenkäsittelykemikaaleista otsoni on voimakkain hapetin. Otsonin vaikutus vesiliuoksissa näkyy redox potentiaalin nousuna. Redox-potentiaalin mittausta käytetään yleisesti vedenkäsittelytekniikassa kemikaaliannostuksen säädössä. Mittauksen hyödynnettävyys perustuu siihen, että redox-potentiaalin arvo on pienillä, juuri vedenkäsittelytekniikassa käytetyillä otsonipitoisuuksilla, voimakkaasti riippuvainen liuenneen otsonin määrästä. Redox-potentiaalimittaus ei kuitenkaan anna tarkkaa arvoa liuoksen otsonipitoisuudesta.

Otsonin vaikutusta materiaalien korroosionkestävyyteen on vesiliuoksissa tutkittu suhteellisen vähän. Valtaosa tuloksista käsittelee vedenkäsittely- ja jäähdytysvesilaitteiden materiaali ongelmia. Materiaalinvalinnassa otsoniolosuhteisiin on olennaista ottaa huomioon, onko kyseessä otsonipitoinen kuiva kaasu, otsonipitoinen kostea kaasu vaiko liuos, joka sisältää otsonia.

Kirjallisuudesta saatavat tiedot otsonin vaikutuksesta hiiliterästen korroosionkestävyyteen ovat ristiriitaisia. Osassa kokeista otsonin on todettu kiihdyttävän hiiliterästen syöpymistä, kun taas osassa kokeista otsonilla ei ole todettu olevan minkäänlaista vaikutusta syöpymisnopeuteen tai syöpymisnopeus jopa laskee otsonin vaikutuksesta. Ristiriitaiset tulokset johtuvat todennäköisesti siitä, että

valtaosa kokeista on suoritettu todellisissa käyttöolosuhteissa, jolloin otsonipitoisuuksien ohella eroja on ollut myös muissa ympäristöparametreissa.

Todennäköistä on, että jäähdytysvesiympäristöissä (pH-arvot 8,5...9,1 ja lämpötilat 20...40 °C), hiiliterästen syöpymisvoimakkuus on pääasiassa riippuvainen käyttöympäristön veden koostumuksesta eikä liuoksen otsonipitoisuudesta, kun $O_3 = 0,1...2,1$ mg/l. Otsoni voi kuitenkin kiihdyttää hiiliterästen syöpymistä, jos materiaalien pinnoille ei muodostu pysyviä sähköjohtamattomia kerrostumia.

Perinteisillä AISI 304L- ja 316L-tyyppisillä ruostumattomilla teräksillä on hyvä korroosionkestävyys sekä otsonipitoisissa vesiliuoksissa ($O_3 \approx 0,5...30$ mg/l, pH $\approx 3...3,5$ ja $5...9$ ja lämpötila $15...50$ °C) että otsonipitoisissa kaasuissa. Otsonaattoreiden ja otsonilaitosten rakennemateriaaleina käytetään yleisesti juuri austeniittisia AISI 304L- ja 316L-tyyppisiä ruostumattomia teräksiä. Otsonipitoisissa vesiliuoksissa runsaasti seostettujen austeniittisten ruostumattomien terästen ja duplex-ruostumattomien terästen korroosionkestävyys on huonompi kuin AISI 304- ja AISI 316 -teräksillä. Otsonipitoisissa vesiliuoksissa runsaasti seostetuilla ruostumattomilla teräksillä esiintyy yleistä syöpymistä ja syöpymisvoimakkuuden on todettu kasvavan teräksen seostusasteen kasvaessa.

On esitetty, että perinteiset AISI 304L- ja 316L-teräkset eivät sovellu käytettäväksi otsonipitoisissa vesiliuoksissa, mikäli liuoksissa on paljon klorideja. Synnä tähän on perinteisten ruostumattomien terästen taipumus piste- ja rakokorroosioon hapettavissa klorideja sisältävissä liuoksissa. Tämän tyyppisiin käyttöympäristöihin onkin ehdotettu runsaammin seostettuja ruostumattomia teräksiä niiden paremman paikallisen korroosionkestävyyden takia.

Myös kuparin kohdalla kirjallisuudesta saatavat tiedot otsonin vaikutuksesta korroosionkestävyyteen ovat ristiriitaisia. Tulosten eroavuudet johtuvat jälleen todennäköisesti siitä, että valtaosa kokeista on suoritettu todellisissa käyttöolosuhteissa, jolloin eri kokeiden ympäristöparametreissa on voinut olla suuriakin eroja.

Arvioitaessa kuparin ja kupariseosten soveltuvuutta otsonipitoisiin ympäristöihin on otsonipitoisuuden lisäksi otettava huomioon veden koostumus. Pienet otsonipitoisuudet eivät jäähdytysvesiolosuhteissa (pH $\approx 7...9$, T $\approx 20...40$ °C) juuri vaikuta kuparin tai kupariseosten syöpymisnopeuteen. Suurilla otsonipitoisuuksilla ($O_3 \approx 1$ mg/l) kuparin ja kupariseosten syöpyminen kiihtyy. Otsoni kiihdyttää kuparin ja kupariseosten syöpymistä erityisesti liuoksissa, joissa materiaalien pinnoille ei muodostu pysyviä sähköjohtamattomia kerrostumia. Otsonin on todettu kiihdyttävän enemmän kuparin kuin kupariseosten syöpymistä. Kupariseosten korroosionkestävyys jäähdytysvesiympäristöissä paranee seuraavasti: amiralteettimessinki (70Cu29Zn1Sn) > 70Cu30Ni > 90Cu10Ni > Cu.

Muiden metallisten materiaalien osalta tietoja otsonin vaikutuksesta niiden korroosionkestävyyteen on hyvin vähän.

Erityyppisten muovien ja kumien soveltuvuus otsoniolosuhteisiin on riippuvainen siitä, onko kyseessä kuiva otsonipitoinen kaasu, otsonipitoinen kostea kaasu vaiko

liuos, joka sisältää otsonia. Yleisesti ottaen luonnonkumia sisältävät tiivisteet ym. komponentit eivät sovellu otsonia sisältäviin käyttöympäristöihin, koska otsoni reagoi erittäin voimakkaasti kaikkien orgaanisten aineiden kanssa. Sen sijaan osa synteettisistä kumeista, mm. Hypalon ja Viton A, kestävät otsonia. Muovimateriaaleista ainakin PTFE (teflon), PVDF, ECTFE (halar), vinyyliesteri ja PVC kestävät hyvin sekä kaasumaista kuivaa ja kosteaa otsonia että otsonia sisältäviä vesiliuoksia.

KIRJALLISUUSVIITTEET

ASTM D. 1948-76. 1976. Standard practice for oxidation-reduction-potential of water. (Reapproved 1981). Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

Bardsley, D. E. 1995. Compatible metallurgies for today's new bleach washing processes. *Pulp & Paper Industry Corrosion Problems*, vol. 8, s. 75 - 82.

Berry, R. M., Barclay, H., Prins, J. Sacciadis, G., Skothos, A., Ayala, V., Magnotta, V., Breed, D. Rounsaville, J. & Shackford. 1995. Medium consistency bleaching with high concentration ozone gas in the Paprican pilot plant and a comparison with laboratory bleaching: Part I - Pilot plant modifications. *Pulp & Paper Canada*, vol. 96, nro 8, s. 274 - 280.

Bouchard, J., Nugent, H. M. & Berry, R. M. 1995. The role of water and hydrogen ion concentration in ozone bleaching of kraft pulp at medium consistency. *Tappi Journal*, vol. 78, nro 1, s. 74 - 82.

Brown, B. E., Lu, H. H. & Duquette, D. J. 1992. Effect of flow rates on localized corrosion behavior of 304 stainless steel in ozonated 0.5 N NaCl. *Corrosion*, vol. 48, nro 12, s. 970 - 975.

Brown, B. E. & Duquette, D. J. 1994. A review of the effects of dissolved ozone on the corrosion behavior of metals and alloys. *Corrosion '94*. Paper No. 486. Baltimore, Maryland: NACE. 19 s.

Byrd Jr, M. V. & Knoernschild, K. J. 1992. Design considerations for ozone bleaching. A guide to ozone use, generation and handling. *Tappi Journal*, vol. 75, nro 5, s. 101 - 106.

Byrd Jr, M. V., Gratzl, J. S. & Singh, P. 1992. Delignification and bleaching of chemical pulps with ozone: A literature review. *Tappi Journal*, vol. 75, nro 3, s. 207 - 213.

Chirat, C., Viardin, T. & Lachenal, D. 1993. Protection of cellulose during ozone bleaching. *Paperi ja Puu*, vol. 75, nro 5, s. 338 - 342.

Climax Molybdenum Company. 1981. A guide to corrosion resistance: 304, 316, 317, 220" and Ni-O-Nel. New York, NY: Climax Molybdenum Company. 153 s.

- Coppenger, G. D., Crocker, B. R., Wheeler, D. E. & Tenera, L.P. 1991. Ozone treatment of cooling water: Results of a full-scale performance evaluation. *Ozone science and engineering*, vol. 13, s. 375 - 396.
- Damez, F. 1982. Materials resistant to corrosion and degradation in contact with ozone. Teoksessa: Masschelein W.J. (toim.): *Ozonation manual for water and wastewater treatment*. New York, NY: John Wiley & Sons. S. 140 - 142.
- Dillner, B. & Peter, W. 1992. Application of MC ozone delignification to bleaching chemical pulp. *Paperi ja Puu*, vol. 74, nro 9. s. 720 - 726.
- Dimitrou, M. A. 1990. *Design guidance manual for ozone*. Norwalk, CT: International Ozone Association, Pan American Committee. 160 s.
- Gottlieb, P. M., Nutt, W. E., Riddick Miller, S. & Macas, T. S. 1994. Mill experience in high-consistency ozone bleaching of southern pine pulp. *Tappi Journal*, vol. 77, nro 6. s. 17 - 124.
- Heinänen, J. 1970. Otsonointi. Käyttöveden puhdistus, jatkokäsittely ja valvonta-toimenpiteet, INSKO 23-70. Helsinki: Insko. 16 s.
- Henricson, K. 1992. *Modern Bleaching technology*. Sellunvalkaisuun viimeisin kehitys, INSKO 241575-92. Helsinki: Insko. 28 s.
- Hettiarachchi, S. 1991a. The effect of ozone on corrosion of steel and copper in cooling water systems. *Corrosion'91*. Paper No. 206. Cincinnati, Ohio: NACE. 7 s.
- Hettiarachchi, S. 1991b. Use of ozone in corrosion inhibition. Extended abstracts, Spring meeting - international society of electrochemistry. V91-1, s. 42 - 43.
- Hill, A. G. III & Rice, R. G. 1982. Historical background, properties and applications. Teoksessa: Rice, R.G. & Netzer, A. (toim.) *Handbook of ozone technology and applications*. Vol. 1. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers Inc. S. 2 - 37.
- Häikiö, E. 1986. Otsonista saatuja käyttökokemuksia. Vedenkäsittelyn uutta tekniikkaa, INSKO 35-86. Helsinki: Insko. 9 s.
- Kaiga, N., Seki, T. & Iyasu, K. 1987. Ozone treatment in cooling water systems. *Proceedings 8th Ozone world congress*, vol. 2, s. G1 - G11.
- Kivinen, A. & Mäkitie, O. 1981. *Kemia*. Keuruu: Otava. S. 363 - 364.
- Klarin, A. & Pehkonen, A. 1995. Materials in ozone bleaching. *Pulp & Paper industry corrosion problems*, vol. 8, s. 96 - 103.
- Kovasin, K. & Keitaanniemi, O. 1991. Massan valkaisu ympäristönsuojelun ja markkinoiden näkökulmasta. Ympäristöä säästävä painotuote - metsästä asiakkaalle, INSKO 155-91. Helsinki: Insko. 24 s.

- Kyas, A., Wellauer, R. & Oldani, M. 1989. Cooling water treatment with ozone. Ozone in waste water treatment and industrial applications. Proceedings of 9th ozone world congress, vol. 2. S. 300 - 306.
- Laxén, T., Ryyänen, H. & Henricson, K. 1990. Medium-consistency ozone bleaching. Paperi ja puu, vol. 72, nro 5, s. 504 - 507.
- Liebergott, N., van Lierop, B. & Skothos, A. 1992a. A survey of the use of ozone in bleaching pulps, Part 1. Tappi Journal, vol. 75, nro 1, s. 145 - 152.
- Liebergott, N., van Lierop, B. & Skothos, A. 1992b. A survey of the use of ozone in bleaching pulps, Part 2. Tappi Journal, vol. 75, nro 2, s. 117 - 124.
- Lindholm, C-A. 1987. Effect of pulp consistency and pH in ozone bleaching. Paperi ja Puu. vol. 69, nro 3, s. 211 - 218.
- Lu, H. H., & Duquette, D. J. 1990. The effect of dissolved ozone on the corrosion behavior of Cu-30Ni and type 304L stainless steel in 0.5 N NaCl solutions. Corrosion, vol.46, nro 10, s. 843 - 852.
- Matsudaira, M., Suzuki, M. & Sato, Y. 1981. Dissolved ozone effect on corrosion of metals in water. Materials Performance, vol. 21, nro 11, s. 55 - 56.
- Mallevalle, J. 1982. Stability of ozone in water. Teoksessa: Masschelein, W. J. (toim.) Ozonation manual for water and waste water treatment. New York, NY: John Wiley & Sons. S. 53 - 56.
- McGrane, W. K. 1994. Analysis and monitoring of ozone in cooling water systems a state of the art paper. Corrosion '94. Paper No 464. Baltimore, Maryland: NACE. 15 s.
- Meier, D. A. & Lammering, J. D. 1987. A comparative use of ozone versus other chemical treatments of cooling water systems. ASHRAE Transactions, vol. 93, s. 1381 - 1393.
- Nutt, W. E., Griggs, B. F., Eachus, S. W. & Pikulin, M. A. 1993. Developing an ozone bleaching process. Tappi Journal, vol. 76, nro 3, s. 115 - 123.
- Palenius, I. 1992. Otsoni on jo täällä. Paperi ja Puu, vol. 74, nro 7, s. 536 - 538.
- Parthasarty, V. R.. & Peterson, R. C. 1990. Ozone bleaching, Part 1. The decomposition of ozone in aqueous solution - influence of pH, temperature and transition metals on the rate kinetics of ozone decomposition. Tappi oxygen delignification symposium, Toronto, 17 - 19 October 1990. S. 23 - 52.
- Peterson, K. & Bergman, G. 1995. Resistance of polymeric materials in bleach plants producing totally chlorine free (TCF) pulp. Pulp & Paper industry corrosion problems, vol. 8, s. 104 - 118.

Rice, R. G. & Wilkes, J. F. 1991. Fundamental aspects of ozone chemistry in recirculating cooling water systems. Corrosion '91. Paper No 205. Cincinnati, Ohio: NACE. 43 s.

Ryynänen, H. 1992. Otsonin käyttö massan valkaisuissa. Sellunvalkaisuun viimeisin kehitys, INSKO 241575-92. Helsinki: Insko. 32 s.

Sato, Y., Suzuki, M. & Matsudaira, M. 1982. Dissolved ozone effect on corrosion of metals in water. Boshoku Gijutsu, vol. 31, nro 5, s. 319 - 324.

Schweitzer, P. A. 1986. Corrosion resistance tables. 2nd Edition. New York, NY: Marcel Decker Inc. 807 s.

Smith, G. D. 1987. Corrosion of the noble metals. Teoksessa: Metals Handbook Ninth Edition. Vol. 13, Corrosion. Metals Park, Ohio: ASM. Pp. 793 - 807.

Strittmatter, R. J., Yang, B. & Johnson, D. A. 1992. Application of ozone in cooling water systems. Corrosion '92. Paper No. 347. Orlando, Florida: NACE. 22 s.

Viera, M. R., Guiamet, P. S., de Mele, M. F. L. & Videla, H. A. 1993. Use of ozone as a biocide in cooling water systems. Laboratory studies about its biocide efficiency and effect on the corrosion of mild and stainless steel. Corrosion Reviews, vol. 11, nro 3 - 4, s. 177 - 195.

Wellauer, R. & Oldani, M. 1990. Cooling water treatment with ozone. Ozone Science and Engineering, vol. 12, s. 243 - 253.

Yang, B., Johnson, D. A. & Shim, S. H. 1993. Effect of ozone on corrosion of metals used in cooling towers. Corrosion, vol. 49, nro 6, s. 499 - 513.