



FI000120504B

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 120504 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

13.11.2009

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C25F 1/00 (2006.01)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

20060613

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag

22.06.2006

(24) Alkupaivä - Löpdag

22.06.2006

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

23.12.2007

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 • Teknillinen Korkeakoulu, PL 1000, 02015 TTK, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • Pehkonen, Antero, Kylväkuja 1-4 I, 02920 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)
2 • Aromaa, Jari, Yläkaupinkuja 1 E 25, 02360 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)
3 • Forsén, Olof, Visamäki 3 E 26, 02130 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)
4 • Galfi, Istvan, Leikosaarentie 5 C 49, 00980 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)
5 • Virtanen, Jorma, Miekka 2 K 165, 02600 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud

Seppo Laine Oy, Itämerenkatu 3 B, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Sähkökemiallinen puhdistusmenetelmä ja puhdistusyksikkö
Elektrokemiskt reningsförfarande och rengörningsenhet

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 0686420 A1, GB 2101731 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää likaantuneiden sähköä johtavien pintojen puhdistamiseksi tai sähköä johtavien pintojen säilyttämiseksi puhtaana sähkökemiallisesti, jossa menetelmässä puhdistettavat pinnat käsittävä rakenne upotetaan puhdistusalttaassa olevaan puhdistusliuokseen, joka käsittää epäorgaanisen hapon, epäorgaanisen emäksen tai epäorgaanisen suolan vesiliuosta tai prosessiliuosta ja valinnaisesti kompleksinmuodostajaa, jossa menetelmässä ainakin kaksi elektrodia asetetaan puhdistusliuokseen, jotka elektrodit kukin voi koostua joko puhdistettavan rakenteen osasta tai vastaelektrodista, ja puhdistusliuokseen kytketään elektrodien kautta pulssivirta.

Föreliggande uppfinning avser ett förfarande för rengörning av nedsmutsade konduktiva ytor eller för renbevaring av konduktiva ytor elektrokemiskt, i vilket förfarande strukturen, som omfattar ytorna för rengörning, doppas ner i en rengörningslösning i en rengöringsreservoar, vilken lösning omfattar en vattenlösning av en oorganisk syra, en oorganisk bas eller ett oorganiskt salt, eller en processlösning och alternativt en komplexbildare, i vilket förfarande åtminstone två elektroder placeras i rengörningslösningen, vilka elektroder var och en kan bestå av antingen en del av strukturen för rengörning eller en motelektrod, och pulsström kopplas till rengörningslösningen via elektroderna.

Sähkökemiallinen puhdistusmenetelmä ja puhdistusyksikkö

5 Esillä oleva keksintö koskee menetelmää likaantuneiden sähköä johtavien pintojen puhdistamiseksi tai sähköä johtavien pintojen säilyttämiseksi puhtaana sähkökemiallisesti, jossa menetelmässä puhdistettavat pinnat käsittävä rakenne upotetaan puhdistusliuokseen, joka käsittää epäorgaanisen hapon, epäorgaanisen emäksen tai epäorgaanisen suolan vesiliuosta tai prosessiliuosta.

10 Prosessiteollisuuden lämmönvaihtimien likaantuminen, esim. saostumien muodostuminen niiden pinnoille, voi olla erittäin suuri ongelma mm. lian poiston vaikeuden takia sekä poiston kustannusten takia. Eräissä tapauksissa likaantuneita levylämmönvaihtimen lämmönvaihdinpintoja ei saada millään riittävän puhtaiksi, minkä takia osa levyistä joudutaan romuttamaan ja poistamaan käytöstä.

15 Pintojen, kuten lämmönvaihtimien lämmönsiirtopintojen, saostumisongelmiin on käytössä useita eri ratkaisuja. Ylivoimaisesti eniten käytetty ratkaisu on lämmönvaihtimien pesu. Pesussa vaihtimet avataan ja pestään tyypillisesti pesuainetta sisältävällä vedellä erittäin korkealla paineella. Pesu voidaan tehdä myös ilman painetta, mikäli saostumat saadaan
20 helposti liuotettua.

Viime aikoina on myös tutkittu sähkökemiallisten menetelmien käyttöä lämmönvaihdinpintojen puhdistuksessa, mutta nämä menetelmät ovat olleet yksinkertaisia eikä optimaalista tehokkuutta ole saavutettu.

25 RU-julkaisu 2152575 esittää putkien puhdistukseen käytettävää laitteistoa, joka toimii pulssivirralla.

US-julkaisu 4 396 434 esittää lämmönvaihtimien puhdistamiseksi käytettävää menetelmää,
30 jossa puhdistus suoritetaan polttoprosessin jatkuessa injektoimalla laitteistoon ammoniumnitraatin ja kaliumnitraatin vesiliuos ja irrottamalla saostumat äänilähteen avulla.

JP 2004176088 kuvaa levytyyppistä lämmönvaihdinta, josta poistetaan saostumia tai estetään saostumien synty. Anodi- ja katodilevyihin tuotetaan tasavirtaa teholähteellä.

JP 09041200 esittää rautalevyjen puhdistamisen tehostamista. Puhdistamiseen käytetään elektrolyysiä, jossa elektrolyytinä on vesipitoinen natriumsulfaatin ja orgaanisen hapon liuos, jolloin elektrolyyttisen reaktion aikana katodisella puolella muodostuu vetykaasua ja anodisella puolella muodostuu rikkihappoa.

US-julkaisussa 2004025005 on esitetty levylämmönvaihtimen suojaaminen rikkihapon korroosiota vastaan. Suojaus aikaansaadaan anodisella suojauksella tuottamalla laitteistossa tasavirtaa jännitelähteellä.

10

Painepesulla suoritettavan lämmönvaihtimien puhdistuksen eräs ongelma on, että painepesu nostaa pinnan karkeutta, mikä puolestaan lisää likaantumismisnopeutta.

Usein pinnat tulevat niin likaisiksi ja saostumat tarttuvat pintaan niin tiiviisti, että vaihdinpaikat on avattava ja levyt kuljetettava pois tehtaalta erilliseen huoltokeskukseen, jossa puhdistus tehdään. Huoltokeskuksessa suoritettava puhdistus saattaa kestää yli viikon. Joissakin tapauksissa pinnat jäävät niin likaisiksi, että niitä ei tällä käsittelylläkään saada riittävän puhtaiksi, vaan lämmönvaihtimet joudutaan hylkäämään.

20 Vaikkeasti puhdistettavat saostumat ovat yleensä sellaisia, jotka eivät liukene vesiliuoksiin, joita käytetään prosesseissa tai erillisissä puhdistuksissa. Yleisiä tällaisia liukenemattomia saostumia ovat esimerkiksi titaanin oksidit.

25 Tunnetun tekniikan elektrolyysillä suoritettavien puhdistusmenetelmien ongelmana on mm. niiden soveltuvuuden rajoitukset. Useimmat on tarkoitettu erityisesti levylämmönvaihtimien puhdistukseen. Putkilämmönvaihtimien puhdistusmenetelmät eivät puolestaan sovi levynmuotoisille järjestelmille. Lisäksi useimmissa tunnetun tekniikan menetelmissä prosessit on lopetettava ja lämmönvaihtimet avattava ennen puhdistuksen aloittamista. Usein puhdistus jopa suoritetaan muualla, jolloin lämmönvaihtimet on kuljetettava puhdistuskohteeseen.

30

Esillä olevan keksinnön tavoitteena on poistaa ainakin osa tunnettuun tekniikkaan liittyvistä ongelmista ja saada aikaan ratkaisu, jonka avulla lämmönvaihtimet ja vastaavat puhdis-

tettavat rakenteet saadaan puhdistettua suhteellisen helposti, nopeasti ja tehokkaasti niin, että hinta kuitenkin jää alhaiseksi ja puhdistettavat rakenteet säilyvät vaurioitumatta.

- Esillä oleva keksintö koskee menetelmää likaantuneiden sähköä johtavien pintojen puhdistamiseksi tai sähköä johtavien pintojen säilyttämiseksi puhtaana sähkökemiallisesti, jossa menetelmässä puhdistettavat pinnat käsittävä rakenne upotetaan puhdistusaltaassa olevaan puhdistusliuokseen, joka käsittää epäorgaanisen hapon, epäorgaanisen emäksen tai epäorgaanisen suolan vesiliuosta tai prosessiliuosta, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että
- ainakin kaksi elektrodia asetetaan puhdistusliuokseen, jotka elektrodit kukin voi koostua joko puhdistettavan rakenteen osasta tai vastaelektrodista, ja
 - puhdistusliuokseen kytketään elektrodien kautta pulssivirta.

Täsmällisemmin sanottuna esillä olevan keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Esillä olevan keksinnön mukaiselle puhdistusyksikölle on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 26 tunnusmerkkiosassa.

Menetelmän etuihin kuuluu sen nopeus ja sen muunneltavuus erilaisille saostumille ja puhdistettaville pinnoille. Menetelmällä voidaan puhdistaa sähkökemiallisella menetelmällä likaantuneet metalliset tai ainakin periaatteessa myös muut sähköä johtavat pinnat nopeasti ja tehokkaasti joko erillisessä puhdistusyksikössä tai joissakin tapauksissa itse esim. prosessiliuoksessa, jossa ne likaantuvat. Soveltuvia pintoja ovat esim. lämmönvaihtimien lämmönsiirtopinnat. Keksinnöllä voidaan myös haluttaessa estää lämmönvaihtimien tai vastaavilla metallisilla tai muuten sähköä johtavilla pinnoilla liuoksissa tapahtuva haitallinen saostuminen prosessiolosuhteissa. Tämä puhdistus tai saostumien muodostumisen esto voidaan halutessa suorittaa jopa avaamatta lämmönvaihdinta. Menetelmällä voidaan puhdistaa hyvinkin erilaisia saostumia ja kuitenkin itse puhdistusprosessi liuoksessa kestää tyypillisesti enintään muutamia kymmeniä minutteja. Pinnat saadaan lisäksi täysin puhtaiksi ilman että niiden karkeus nousee.

Yllä mainitut edut saavutetaan helposti valitsemalla myöhemmin mainituista puhdistusliuos- ja elektrodivaihtoehtoista juuri kyseisen saostuman poistoon oikeat.

Keksinnön muut yksityiskohdat ja edut selviävät seuraavasta yksityiskohtaisesta kuvauksesta, joka käsittää useita käyttöesimerkkejä.

5 Kuviossa 1 on rikkihapossa tehdyn puhdistuksen virrantiheys ajan funktiona, kun anodinen jännite on +3 V vs. SCE (kesto 30 s) ja katodinen jännite on -0,8 V vs. SCE (kesto 30 s) (10 paino-% H₂SO₄, 60 °C).

10 Kuviossa 2 on rikkihappo/sitruunahappoliuoksessa tehdyn puhdistuksen virrantiheys ajan funktiona, kun anodinen jännite on +3 V vs. SCE (kesto 30 s) ja katodinen jännite on -0,8 V vs. SCE (kesto 30 s) (10 paino-% H₂SO₄ + sitruunahappo, 60 °C).

15 Kuviossa 3 on prosessiliuoksessa tehdyn puhdistuksen virrantiheys ajan funktiona, kun anodinen jännite on +3 V vs. SCE (kesto 45 s) ja katodinen jännite on -0,8 V vs. SCE (kesto 15 s) (60 °C).

Kuviossa 4 on rikkihappo/sitruunahappoliuoksessa tehdyn puhdistuksen virrantiheys ajan funktiona, kun on selvitetty se minimivirrantiheys, jossa saostumaa irtaavaa (10 paino-% H₂SO₄/sitruunahappo, anodinen jännite +4 V vs. SCE 30 s ja katodinen jännite -0,5 V vs. SCE 30 s, 25 °C)

20 Kuviossa 5 on rikkihappo/sitruunahappoliuoksessa tehdyn puhdistuksen potentiaali ajan funktiona, kun on selvitetty se minimipotentiaali, jossa saostumaa irtaavaa (10 paino-% H₂SO₄/sitruunahappo, virrantiheys ±1 mA/cm² 60 s/60 s, 25 °C).

25 Esillä olevan keksinnön menetelmän avulla puhdistettava pinta on edullisesti lämmönvaihdin, kuten levy- tai putkilämmönvaihdin, tai sen osa.

”Lämmönvaihdin” on laite, jota teollisuudessa käytetään mm. vaihteleviin jäähdytys- ja lämmitysprosesseihin sekä pastörointiin. Lämmönvaihtimet ovat yleisiä mm. panimoissa ja meijereissä nesteiden pastöroinnissa sekä jäähdytykseen että lämmitykseen. Niitä käytetään myös elintarvike- ja lääketeollisuuden tuotteille. Ilmajäähdyttimien ja tuulettimien toiminta voi myös perustua lämmönvaihtimiin. Muita sovelluskohteita ovat mm. lauhdut-

30

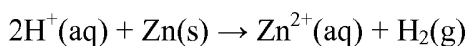
timet ja höyrytimet. Yleisiä lämmönvaihdinmalleja ovat levylämmönvaihtimet ja putkilämmönvaihtimet. Niitä voidaan valmistaa lähes kaikista sähköä johtavista materiaaleista.

Levylämmönvaihtimissa lämmönsiirtopinnan muodostavat profiloituneet kanavalevyt. Jokaisen kanavalevyn reunoja ja kulmia kierrätetään tarkoitukseen sopivasta materiaalista valmistettu tiiviste. Eri levykuvioinneilla sovitetaan lämmönvaihdin kuhunkin tehtävään sopivaksi. Levylämmönvaihtimessa aineet virtaavat kanavalevyjen muodostamissa virtaussolissa. Ensimmäinen aine johdetaan joka toiseen solaan ja toinen (aine) edellisten solien väliin.

Putkilämmönvaihtimilla on se etu levylämmönvaihtimiin nähden, että niissä tarvitaan kompaktien ulkomittojen ansiosta vähemmän esim. jäähdytysnestettä.

”Elektrolyysi” on kemiallisen reaktion tuottaminen johtamalla sähkövirta elektrolyytin läpi. Reaktio on hapetus-pelkistysreaktio, jossa aine, esimerkiksi elektrolyytti, hajoaa positiivisiksi ja negatiivisiksi ioneiksi. Reaktio tapahtuu sähkökemiallisessa kennossa elektrodien ja liuosten rajapinnalla. Elektrodi, jolla tapahtuu hapettuminen, kutsutaan ”anodiksi” ja elektrodi, jolla tapahtuu pelkistyminen, kutsutaan ”katodiksi”. Elektrolyysissä positiiviset ionit kulkeutuvat ensin katodille, jossa ne pelkistyvät, samalla kun negatiiviset ionit kulkeutuvat anodille, jossa ne hapettuvat.

Jos elektrodien välillä ei ole ulkoista jännitelähdettä on kyse ”galvaanisesta kennosta”, jossa hapetin (eli katodi) vetää puoleensa elektroneja johtimen kautta pelkistimeltä (anodilta). Elektronit aiheuttavat reaktion katodilla, jolloin katodilla muodostuu negatiivisia ioneja. Samalla anodilla muodostuu positiivisia ioneja elektronivajeen vuoksi. Reaktio voi olla esimerkiksi seuraavanlainen:



Voimaa, joka vetää elektroneja johtimessa kutsutaan kennon potentiaaliksi E, eli sähkömotoriseksi voimaksi (SMV). Galvaanisen kennon potentiaali on positiivinen:

$$\Delta G = -nFE$$

Jotta hapetus-pelkistysreaktioissa vapautuva energia saataisiin käyttöön, on reagenssit erotettava toisistaan. Tämä tapahtuu yleisesti joko suolasillan tai membraanin avulla. Täten sähkökemiallisissa kennoissa, joiden tehtävänä on sähköenergian tai tiettyjen ionien muodostaminen, on kaksi puolta, eli ”anodinen puoli” ja ”katodinen puoli”.

5

Yleisiä elektrodimateriaaleja ovat metallit, kuten platina, titaani, lyijy ja ruostumaton teräs. Esimerkkeinä voidaan mainita inertit elektrodit, kuten platinalangat, ja niukkaliukoisella suolallaan päällystetyt metallit. Jotta reaktio tapahtuisi, on elektrodit asetettava liuokseen, eli ”elektrolyyttiin”, jossa reaktion halutaan tapahtuvan.

10

Korroosio on esineiden, yleensä metalliesineiden, syöymistä. Kemiallisessa korroosiossa syöymisen aiheuttaa hapettumis-pelkistymisreaktiot. Sähkökemiallisessa korroosiossa reagoivat yhdisteet eivät ole suorassa kosketuksessa toisiinsa, eli ne ovat erotettuna toisistaan esim. yllä mainitulla suolasillalla tai membraanilla. Metallien puhdas muoto on termodynaamisesti pysymätön, eli korroosiota tapahtuu.

15

Kun sähkökemiallisen kennon potentiaali poikkeutetaan tasapainoarvostaan (termodynaamisesta arvostaan) kennossa kulkee ”nettovirtaa”. Kennon potentiaalin muuttumista tasapainoarvostaan virran kulkemisen vuoksi kutsutaan polarisaatioksi. Polarisaation suuruutta kuvataan yli potentiaalilla, joka on potentiaalin poikkeama tasapainoarvostaan:

20

$$\eta = E - E_{tp}$$

Keksinnön sovellusmuodossa saostumia poistetaan, tai saostumista estetään, esim. ”anodisella polarisaatiolla” tai ”katodisella polarisaatiolla”, jotka termit tarkoittavat pintojen varausten muuttamista saman merkkiseksi saostumien partikkelien varausten kanssa. Esimerkiksi anodinen polarisaatio, joka aikaansaadaan ”anodisella virralla”, eli positiivisella virralla, aiheuttaa saostumien hapettumisen (pH laskee), jolloin esimerkiksi karbonaatit liukenevat. ”Katodinen virta” aiheuttaa päinvastaisen reaktion. Polarisaatio voi olla joko pitkäkestoista tai se voidaan aiheuttaa tuottamalla ”pulsсивirtaa”.

25

30

”Galvanostaattisessa” menetelmässä virta pidetään vakiona, kun taas ”potentiostaattisessa” tai ”potentiaalisessa” menetelmässä jännitys pidetään vakiona.

- Keksinnön sovellusmuodossa sähkökemiallisessa puhdistuksessa käytettävä puhdistusliuos valitaan sekä puhdistettavan, tässä tapauksessa lämmönsiirtopinnan materiaalin korroosionkeston että pinnalla olevan saostuman kemiallisen koostumuksen perusteella. Periaatteessa menetelmään soveltuu mikä tahansa liuos, jonka johtokyky on riittävä tarvittavan sähkökemiallisen reaktion aikaansaamiseksi riittävän tehokkaana. Jos liuoksen johtokyky on huono menetelmää voidaan mahdollisesti vielä soveltaa asettamalla, mahdollisuuksien mukaan, elektrodit lähemmäs toisiaan. Tässä tapauksessa työelektrodien ja vastaelektrodien on myös oltava pinta-aloiltaan olennaisesti samankokoisia. Muussa tapauksessa virranjakauma on epätasaista.
- 10 Liuosten ja niiden pitoisuuksien valinnassa on huomioitu paitsi puhdistustehokkuus myös mahdolliset työturvallisuustekijät sekä puhdistettavan materiaalin korroosionkesto kyseisessä liuoksessa käytetyssä pitoisuudessa. Työturvallisuuden puolesta alle 5 % rikkihappoa voidaan käsitellä vesiliuoksena eikä happoliuoksena. Usein tarvitaan kuitenkin väkevämpiä
- 15 liuoksia. Keskimäärin luokkaa 10 % olevat happoliuokset ovat useimpien saostumien kohdalla riittäviä käytettäväksi sähkökemiallisessa puhdistuksessa. Puhdistettavan materiaalin korroosionkeston on taas oltava riittävä puhdistettavassa liuoksessa, jotta pinnat eivät vaurioidu syöpymisen takia sähkökemiallisen puhdistuksen aikana.
- 20 Sähkökemiallisten ominaisuuksien perusteella keksinnön sovellusmuodossa toteutuksessa valitaan materiaalin puhdistuksessa käytettävä virrantiheys ja/tai potentiaali. Ruostumattomilla teräksillä ja titaanilla on sähkökemiallisessa puhdistuksessa käytetty erilaista virtaa. Titaanin puhdistamisessa on katodisen virran merkitys suuri verrattuna anodiseen virtaan ja vastaavasti puhdistettaessa ruostumattomia teräksiä anodisella virralla on suurempi merkitys kuin katodisella virralla. Keskeistä tässä pulssituksessa kuitenkin on, että sen avulla saadaan virrantiheydet merkittävästi nousemaan (potentiostaattinen menetelmä) tai potentiaalit laskemaan (galvanostaattinen menetelmä). Tämä puolestaan edesauttaa kaasujen (kuten $H_2:n$ ja $O_2:n$) muodostumista.
- 30 Sähkökemiallisen saostumien muodostumisen estomenetelmään vaikuttavia tekijöitä prosessiolosuhteissa arvioidaan keksinnön sovellusmuodossa samoilla menetelmillä, joilla suunnitellaan katodisia ja anodisia suojauksia. Menetelmän toteutukseen esim. lämmönvaihtimissa vaikuttaa useita tekijöitä, joista tärkeimmät liittyvät lämmönvaihtimen tyyppiin ja rakenteeseen sekä liuosympäristöön. Ehdottomia edellytyksiä ovat molempien elektrodi-

en sijaitseminen samassa liuoksessa riittävän lähellä toisiaan sekä sähköisen johteen sijaitseminen anodien ja katodien välillä. Muita kriittisiä tekijöitä ovat riittävä liuoksen johtokyky sekä lämmönvaihtimen geometria ja se pinta-ala, jolla saostumien muodostuminen halutaan estää.

5

Keksinnön erään edullisen sovellusmuodon mukaan pintojen, kuten lämmönvaihtimien levyjen, puhdistaminen suoritetaan erillisessä puhdistusyksikössä siten, että levyt sijoitetaan lämpimään happoliuokseen, joka edullisesti käsittää epäorgaanista happoa, johon on lisätty sopivaa kompleksinmuodostajaa (esim. sitruunahappoa). Levyt asetetaan puhdistusaltaaseen niin, että ne eivät ole kosketuksissa toisiinsa. Joka toinen levy kytketään anodiksi ja joka toinen levy katodiksi. Tämän lisäksi kylpyliuokseen voidaan tarvittaessa asettaa yksi tai useampi referenssielektrodi. Anodien ja katodien välille kytketään pulssivirta siten, että eri elektrodit ovat vuorotellen anodeina ja vuorotellen katodeina, jolloin puhdistus kullakin elektrodilla toteutuu vuorotellen anodisella virralla ja katodisella virralla.

10

Lämpötila puhdistusprosessin aikana pidetään käytettävän liuoksen kiehumispisteen alapuolella, edullisesti välillä 40 – 60 °C. Sopivimmin lämpötila on prosessin aikana 60 °C. Korkea lämpötila on tehokas puhdistustehon kannalta, mutta mikäli lämpötilaa nostetaan liian lähelle liuoksen kiehumispistettä, höyrystyminen alkaa haitata prosessia.

15

Menetelmä perustuu siihen, että puhdistettavan pinnan sähköinen potentiaali vaihdellaan pulssimaisesti anodisen ja katodisen potentiaalın välillä. Edullisesti tätä elektrodien napaisuutta vaihdetaan noin 10 – 50 sekunnin välein, edullisemmin noin 15 – 45 sekunnin välein, sopivimmin noin 30 sekunnin välein. Myös sellaiset saostumat, jotka eivät pelkisty tai liukene polarisaation aikana, poistuvat tehokkaasti ja nopeasti pinnalta. Joko vedyn kehitys katodisessa polarisaatiossa tai hapenkehitys anodisessa polarisaatiossa irrottavat mekaanisesti nämä epäpuhtaudet metallin pinnalta. Irtoamista edistää lisäksi polarisoinnin suunnan nopea vaihtaminen. Puhdistuksessa on oleellista juuri kaasujen, erityisesti H_2 :n ja O_2 :n, kehitys. Sitä saadaan tehostettua nimenomaan pulssituksen avulla. Jos saostumien muodostumista halutaan estää sen sijaan, että muodostuneita saostumia haluttaisiin poistaa, voidaan pulssiaikoja pidentää jopa useisiin tunteihin, mutta tällöin virrantiheyksiä usein alennetaan.

25

30

Mikäli esimerkiksi katodinen potentiaali syövyttää puhdistettavaa materiaalia tehokkaammin kuin anodinen potentiaali, katodisen virran kestoaikaa voidaan lyhentää. Katodisen

virran aikaansaamiseksi potentiaali lasketaan vedynkehityspotentiaalin alapuolelle. Anodisen virran aikaansaamiseksi voidaan materiaalin mukaan nostaa potentiaali hapenkehityksen potentiaalia korkeampiin potentiaaleihin. Yksi tärkeä parametri puhdistusmenetelmässä on yleensä riittävän suuri katodinen virta.

5

Virrantiheydet menetelmässä pidetään välillä $1 - 15 \text{ mA/cm}^2$, edullisesti välillä $2 - 7 \text{ mA/cm}^2$. Potentiaalit puolestaan pidetään välillä $-0,8 - -0,5 \text{ V vs. SCE}$ (kyllästetty kalomelielektrodi, Saturated Calomel Electrode) katodilla ja välillä $2 - 10 \text{ V vs. SCE}$ anodilla. Käytettäessä erillistä vastaelektrodia, kuten lyijyelektrodia, virrantiheydet kasvavat.

10

Tähän sovellusmuotoon käytettävä puhdistusyksikkö käsittää:

- 1 altaan
- 2 ripustusjärjestelmän elektrodeille
- 3 pulssivirtaa tuottavan teholähteen
- 4 haitallisten kaasujen poistojärjestelmän

15

Puhdistusyksikkö voi myös käsittää yhden tai useamman referenssielektrodin ja liuoksen kierrätys- ja puhdistusjärjestelmän.

- 20 Keksinnön toisen edullisen sovellusmuodon mukaan pinnat esimerkiksi lämmönvaihtimessa puhdistetaan prosessissa. Tämä voidaan tehdä silloin kun prosessiliuos on sopiva puhdistukseen, esim. rikkihappoliuokset. Levylämmönvaihtimissa levyt ovat kosketuksissa toisiinsa, minkä takia tämän sovellusmuodon mukaisessa puhdistuksessa on käytettävä erillisiä vastaelektrodeja, jotka sijoitetaan esimerkiksi levylämmönvaihtimien kanaviin,
- 25 joissa virtaa prosessiliuosta. Myös valinnaiset referenssielektrodit voidaan sijoittaa näihin kanaviin. Vastaelektrodit voidaan asentaa myös levyjen väliin, jos liuoksen johtokyky on huono.

30

Vastaavaa asennustapaa käytetään suojattaessa levylämmönvaihtimia joko anodisella tai katodisella suojauksella.

Mikäli kaasuja (kuten vetyä) tai levyjen pinnasta irtoavia saostumia ei voida päästää prosessiliuokseen tai mikäli prosessiliuos ei ole sopiva puhdistukseen, lämmönvaihdin on puhdistettava niin, että se irrotetaan prosessikierrosta, minkä jälkeen vaihtimessa kierräte-

tään sopivaa puhdistusliuosta, esim. prosessiliuosta. Mikäli sakkaa irtoaa runsaasti pinnoilta, liuos on esim. suodatettava. Myös mahdollisesti muodostuva runsas määrä vetyä on käsiteltävä asianmukaisesti.

5 Tähän toiseen sovellusmuotoon käytettävä puhdistusyksikkö käsittää:

- 1 altaan
- 2 ripustusjärjestelmän elektrodeille
- 3 pulssivirtaa tuottavan teholähteen
- 4 haitallisten kaasujen poistojärjestelmän

10 5 vastaelektrodit

Puhdistusyksikkö voi myös käsittää yhden tai useamman referenssielektrodin ja liuoksen kierrätys- ja puhdistusjärjestelmän.

15 Kolmannen edullisen sovellusmuodon mukaan saostumien muodostuminen estetään samalla menetelmällä kuin saostumat aiemmin mainittujen sovellusmuotojen mukaan poistetaan pinnoilta. Saostumien muodostumisen estämiseen riittää kuitenkin alhaisemmat virrantiheydet polarisoinnin aikana. Lämpötila tämän eston suorittamisen aikana pidetään samana kuin tavallisissa prosessiolosuhteissa tai sitä voidaan mahdollisuuksien mukaan korottaa
20 hieman.

Virrantiheydet saostumien estossa ovat luokkaa $-5 - +5 \text{ mA/cm}^2$, edullisesti noin $-0,5 - +0,5 \text{ mA/cm}^2$ ja sopivimmin noin $-0,1 - +0,1 \text{ mA/cm}^2$, kun taas potentiaalit saostumisen estossa ovat samaa luokkaa kuin saostumien poistossa.

25

Esimerkiksi saostumien muodostuminen titaatin pinnalle voidaan estää TiO_2 -pitoisessa rikkihappoliuoksessa pulssivirralla, jossa potentiostaattisen anodisen polarisaation (2 V vs. SCE) kesto on 24 tuntia ja katodisen polarisaation kesto 2 – 3 minuuttia ($-0,7 - -0,8 \text{ V vs. SCE}$). Pinnat saadaan pysymään puhtaina lämpötilassa 90°C ainakin 11 vuorokauden ajan.

30 Pelkällä anodisella polarisaatiolla saostuman muodostuminen hidastuu, mutta ei täysin esty. Käytettäessä katodista polarisaatiota on vaarana titaatin syöpyminen. Jos katodista polarisaatiota voimistetaan tai polarisaatioaikaa pidennetään voi titaatin syöpymistä tapahtua.

- Saostumien muodostuminen saadaan keksinnön sovellusmuodon avulla estettyä myös laboratoriomittakaavan putkilämmönvaihtimissa. Jokaisen putken sisään asetetaan lanka-
- mainen vastaelektrodi. Vastaelektrodin materiaaliksi soveltuu esim. titaani tai ruostumaton teräs, edullisesti sekaoksidipinnoitettu titaani. Saostumien muodostuminen voidaan estää
- 5 siten, että vain osaan putkista syötetään pulssivirtaa, mutta virtalähteiden tehon on oltava suuri. Muita esteitä sen käytölle ei ole. Kalsiumsulfaattipohjaisten saostumien muodostuminen voidaan esimerkiksi estää käyttämällä galvanostaattista polarisointia 10 minuuttia ($\pm 5 \text{ mA/cm}^2$, 30 s/ 30 s), minkä jälkeen putkea pidetään polarisoimatta 50 minuuttia.
- 10 Erään edullisen näkökannan mukaan tehdään, ennen sähkökemiallista puhdistusta, pintojen esikäsitteily kuumentamalla niitä uunissa. Tämä menetelmä soveltuu erityisesti tapauksiin, joissa likakerrokset koostuvat tiiviistä suhteellisen paksusta karbonaattikerroksesta. Tällä puhdistus saadaan huomattavasti tehostettua, minkä jälkeen saostumat saadaan poistettua sekä emäksisissä että happamissa liuoksissa. Käytännössä esikäsitteily suoritetaan uunissa,
- 15 lämpötilassa noin $650 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$, edullisesti lähes $700 \text{ }^\circ\text{C}$, ja käsittelyaika voi olla jopa 10 minuuttia.

- Keksinnön sovellusmuodon mukainen menetelmä voidaan suorittaa puhdistusliuoksessa, joka on hapan, esim. epäorgaanisessa happamassa vesiliuoksessa, edullisesti rikki- tai fos-
- 20 forihappoliuoksessa, jonka tehoa voidaan nostaa lisäämällä liuokseen kompleksimuodostajaa, esim. sitruunahappoa. Liuoksessa esiintyvän hapon on oltava sellainen, että siinä puhdistettavan metallin syöpymisnopeus on alhainen ja jos syöpymistä tapahtuu se on tasaista eikä paikallista. Rikki- ja fosforihappo ovat tällaisia happoja, joissa yleisimpien austeniittisten ruostumattomien terästen tai duplex-terästen sekä titaanin syöpymisnopeudet ovat
- 25 alhaisia ja syöpyminen tapahtuu tasaisena syöpymisenä. Epäorgaanisen hapon vesiliuoksen pitoisuus on edullisesti noin $5 - 30 \text{ paino-\%}$, edullisemmin noin $5 - 25 \text{ paino-\%}$ ja sopivimmin noin $5 - 10 \text{ paino-\%}$. Kompleksinmuodostajat (esim. sitruunahappo, EDTA, sulfamidihappo tai vastaava kompleksinmuodostaja tai kahden tai useamman kompleksinmuodostajan seos) nostavat hapon tehokkuutta sitomalla pinnasta liuenneita yhdisteitä tai
- 30 metalleja itseensä muodostaen näin niiden kanssa komplekseja. Näitä lisätään liuokseen edullisesti noin $0,5 - 5 \text{ g/l}$, edullisemmin noin $0,7 - 2 \text{ g/l}$, sopivimmin noin 1 g/l .

Hapon valintaan vaikuttaa myös saostumien kemiallinen koostumus. Saostumia ei tarvitse saada liukenemaan puhdistusliuokseen. Ne täytyy vain saada irtomaan pinnalta, minkä jälkeen ne voidaan suodattamalla poistaa liuoksesta.

- 5 Oksidiset saostumat saadaan irrotettua parhaiten juuri näissä happamissa liuoksissa.

Keksinnön sovellusmuodossa voidaan puhdistukseen myös käyttää emäksistä liuosta, esim. epäorgaanista emäksistä vesiliuosta, edullisesti natriumhydroksidin (NaOH:n) vesiliuosta. Epäorgaanisen emäksen vesiliuoksen pitoisuus on edullisesti noin 5 – 50 paino-%, edullisemmin noin 5 – 25 paino-% ja sopivimmin noin 5 – 10 paino-%. Emäksisillä liuoksilla saadaan esim. sulfaatti- ja karbonaattipohjaiset likakerrokset parhaiten irrotettua. Saostumien kemiallisen stabiiliuden perusteella ei kuitenkaan suoraan voida arvioida puhdistusliuoksen tehoa sähkökemiallisessa puhdistuksessa. Saostumakerroksen rakenne ja esim. tiiveys ja paksuus vaikuttavat huomattavasti puhdistusominaisuuksiin. Käytännössä paksu- ja, periaatteessa kemiallisesti suhteellisen helpostikin liukenevia yhdisteitä, kuten CaCO_3 :a, saattaa olla erittäin vaikea puhdistaa saostuman tiiviin ja paksun rakenteen takia. Kiteisten saostumien on huomattu olevan vaikeampia puhdistaa kuin amorfisten.

Puhdistusliuoksena käy myös epäorgaanista suolaa sisältävä vesiliuos. Suolaliuoksena voidaan edullisesti käyttää merivettä tai sitä kemiallisesti vastaavaa suolaliuosta, jolloin liuoksessa on yhtä tai useampaa epäorgaanista suolaa. Vesiliuoksissa käytettävät suolat ovat edullisesti alkalimetallien tai maa-alkalimetallien olennaisesti vesiliukoiset suolat. Edullisesti suolat ovat halideja, nitraatteja, sulfaatteja, karbonaatteja, boraatteja tai fosfaatteja tai näiden yhdistelmiä, edullisemmin halideja tai näiden yhdistelmiä, sopivimmin klorideja. Myös orgaaniset suolat soveltuisivat käytettäväksi esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä, mutta haitallisten ympäristövaikutustensa takia orgaanisia suoloja vältetään. Suolan pitoisuus puhdistusprosessissa on 5 – 50 paino-%, edullisesti 5 – 25 paino-%, sopivimmin 5 – 10 paino-%.

30 Puhdistusprosessi voidaan suorittaa myös ilman liuoksen vaihtoa, eli elektrolyyttinä sähkökemiallisessa puhdistuksessa voidaan käyttää prosessiliuosta, jonka pitoisuus voi olla sama kuin laitteen tavanomaisessa prosessissa käytetty pitoisuus. Mikäli tämä liuos on liian väkevä (esim. aiheuttaisi korroosiota puhdistukseen käytettävissä olosuhteissa), se voidaan laimentaa. Sopiva laimennoksen pitoisuus voi olla esimerkiksi 10 – 80 paino-% alkuperäi-

sestä liuoksesta, edullisesti 20 – 70, sopivimmin 40 – 60 paino-%. Tämä sovellusmuoto soveltuu käytettäväksi esimerkiksi jos prosessiliuos käsittää aiemmin mainittuja happoja, emäksiä tai suoloja. Yleensä prosessiliuokset käsittävät myös siihen liuenneita tai kiintoaineina pohjalla olevia aineita, kuten karbonaatteja, jotka esimerkiksi ovat peräisin irronneista saostumista. Jopa 80 paino-% prosessiliuoksesta voi koostua kiintoaineesta. Tällöin vesiliuosta on 20 paino-% tai enemmän.

Sähkökemiallisen puhdistuksen toteutuksessa keksinnön sovellusmuodossa käytetään kahta elektrodivaihtoehtoa. Keksinnön erään näkökannan mukaan käytetään puhdistettavaa materiaalia sekä anodina että katodina. Toisen näkökannan mukaan valitaan inertti elektrodimateriaali toiseksi elektrodimateriaaliksi. Vastaelektrodina käytettävänä materiaalina voidaan tässä tapauksessa käyttää samoja materiaaleja kuin käytetään esim. katodisessa suojausessa anodina. Käytetty elektrodimateriaali ei saa syöpyä puhdistusliuoksessa ja sen on kestävä pulssitusolosuhteita. Tällaisia materiaaleja ovat esimerkiksi eri metallit ja metalliseokset, kuten platina, titaani, pinnoitettu titaani, lyijy, ruostumaton teräs, grafiitti ja nikkeliseokset, edullisesti sekaoksidipinnoitettu titaani ja platinoitu titaani.

Keksintöä voidaan periaatteessa soveltaa kaikkiin sähköä johtaviin pintoihin, joissa on saostumia. Edellytyksenä on se, että puhdistettavat pinnat on voitava upottaa sopivaan liuokseen ja että pintoihin on voitava saada johdettua riittävästi sähköä, jotta pinnan sähkökemiallinen potentiaali saadaan muutettua riittävästi.

Saostumisen poisto esillä olevan keksinnön sovellusmuodossa kestää yleensä alle 5 minuuttia puoleen tuntiin. Kun elektrolyyttiliuoksena käytetään rikkihappo tai fosforihappoliuosta, johon on lisätty kompleksinmuodostajaa, aika, joka kuluu saostumien poistoon on yleensä niinkin lyhyt kuin muutama minuutti, esimerkiksi 1 – 5 minuuttia. Kun elektrolyyttiliuoksena on rikki- tai fosforihappo tai jokin epäorgaaninen emäs, kuten natriumhydroksidi, saostumien poistoon kuluu yleensä vähän enemmän aikaa kuin edellä mainitulla elektrolyytillä, esimerkiksi noin 10 – 15 minuuttia. Kun puhdistusprosessi suoritetaan puhdistettavan laitteen prosessiliuoksessa, puhdistukseen kuluu vielä enemmän aikaa, kuten 20 – 25 minuuttia, mutta prosessiliuoksessa voikin olla edullisempaa suorittaa saostumien muodostumisen esto, jolloin aika ei ole rajoitettu, sen sijaan, että jo muodostuneita saostumia alettaisiin esillä olevan keksinnön menetelmällä poistaa. Puhdistusajat riippuvat monesta tekijästä, kuten saostuman koostumuksesta, paksuudesta, puhdistettavasta pinta-alasta jne.,

joten edellä mainitut ajat ovat vain viitteellisiä ja niiden tarkoitus on vain osoittaa eri elektrolyyttiliuosten tehokkuuksien eroja.

Seuraavat ei-rajoittavat esimerkit kuvaavat keksintöä ja sen etuja.

5

Esimerkit

Esimerkki 1

Sähkökemiallinen puhdistus

10

Vertaillaan saostumien sähkökemiallista puhdistusta levylämmönvaihtimista kahdessa eri tapauksessa, eli TiO_2 -saostumien muodostuttua rikkihappoliuoksesta ja kalsiumkarbonaattisaostumien muodostuttua prosessiliuoksesta.

15 a) TiO_2 -saostumat

Saostumia poistetaan sähkökemiallisella menetelmällä sekä prosessissa olleiden, likaantumisen takia hylättyjen titaanisten lämmönvaihtimien levyjen pinnoilta että koekappaleista, joiden pintaan on laboratorio-olosuhteissa saostettu TiO_2 -sakkaa prosessiliuoksesta. Puhdistuksessa käytetään potentiaalista- ja galvanostaattista menetelmää sekä pulssivirtaa.

20

Kokeet tehdään tasavirtalähteen avulla ja käyttämällä elektrodeina kahta likaantunutta Ti-koekappaletta, jotka on leikattu likaantumisen takia hylätystä lämmönvaihtimen levystä.

Kokeita suoritetaan puhtaassa rikkihapossa (10 %), fosfori- ja rikkihapon seoksessa, em.

25 hapoissa (10 %), joihin on lisätty sitruunahappoa sekä prosessiliuoksessa. Liuoksen lämpötila on 60 °C. Koekappaleet toimivat kokeissa vuoroin anodina ja katodina. Muutamia kokeita suoritetaan myös käyttämällä vastaelektrodina lyijyelektrodia. Elektrodien napaisuutta vaihdetaan 30 s välein ja käytetty virrantiheys on 5 – 12 A/dm².

30 Käytettäessä kahta titaanielektrodia näytteet puhdistuvat muutamassa minuutissa. Sitruunahapon käyttö tehostaa puhdistumista selvästi. Kahta titaanielektrodia käytettäessä virrankulkua rajoittavana tekijänä on titaanin passivoituminen anodisen polarisaation aikana. Puhdistus tehostuu edelleen käytettäessä lyijy-, grafiitti- tai sekaoksidipinnoitettua titaanielektrodia vastaelektrodeina, koska tällöin katodisen vaiheen virrantiheydet nousevat

korkeammiksi. Titaanin liukeneminen on tasaista eikä käytetyissä puhdistusajoissa sen painohäviö ole ollut oleellista. Puhtaassa rikkihappoliuoksessa titaanin puhdistuminen kestää 10 – 15 min, rikkihappo/sitruunahappoliuoksessa muutaman minuutin ja prosessiliuoksessa 20 – 25 min.

5

Lämpötilassa 60 °C pelkällä anodisella virralla näytteitä ei saada puhdistettua vaikka käytetään erittäin suurta potentiaalia (10 V vs. SCE). Katodisella virralla näyte puhdistuu potentiaalissa $< -0,6$ V vs. SCE. Jos katodista polarisaatiota jatketaan puhdistumisen jälkeen vaarana on titaanin syöpyminen. Pulssivirran avulla puhdistustehoa voidaan parantaa selvästi. Kokeissa virtajaksojen pituudet vaihtelevat välillä 10 – 50 s. Rikkihappoliuoksessa puhdistuminen tapahtuu tehokkaasti ja ilman sitruunahappolisäystä. Puhdistusaika on alle 5 min. Käytettäessä prosessiliuosta puhdistuminen on hieman hitaampaa, mutta puhdistusaika on kuitenkin alle 10 minuuttia jos katodinen potentiaali on $< -0,8$ V vs. SCE.

10

15

Kuviossa 1 nähdään 10 % rikkihapossa tehdyn puhdistuksen virrantiheys ajan funktiona kun anodinen jännite on +3 V vs. SCE 20 s ja katodinen jännite on $-0,8$ V vs. SCE 30 s. Pinta on kuvion mukaan puhdas silloin kun katodinen virta saavuttaa maksimiarvonsa tai hieman sen jälkeen. Kuviossa 2 puhdistus on tehty 10 % H_2SO_4 /sitruunahappo-liuoksessa kun anodinen jännite on +3 V vs. SCE 30 s ja katodinen jännite on $-0,8$ V vs. SCE 30 s.

20

Sitruunahappo pienentää huomattavasti puhdistukseen tarvittavaa aikaa. Prosessiliuoksessa lämpötilassa 60 °C titaanin puhdistus (anodinen jännite +3 V vs. SCE 45 s ja katodinen jännite $-0,8$ V vs. SCE 15 s) kestää huomattavasti pidemmän aikaa (kuvio 3). Kuvaajan perusteella on vaikea arvioida prosessiliuoksessa tehdyn puhdistuksen tehokkuutta.

25

i) Minimivirrantiheydet/potentiaalit

Koska virrantiheydet ovat tehdyissä kokeissa suhteellisen korkeita selvitetään ne minimivirrantiheydet/potentiaalit, joissa koekappaleet saadaan puhdistettua 10 paino-%:ssa rikkihapossa, johon on lisätty sitruunahappoa. Puhdistus tehdään tällöin huoneenlämmössä.

30

Katodinen jännite on -600 mV ja virrantiheys 2 mA/cm^2 . Potentiostaattisissa kokeissa katodisena pulssina käytetään jännitteitä -500 ja -550 mV vs. SCE ja anodisen jännitteenä 4 V vs. SCE. Molempien pulssien kestoajat ovat 30 s. Saostuma irtoaa jossain määrin, mutta tunnin kuluttua saostumaa on vielä jäljellä (kuvio 4). Galvanostaattisissa kokeissa virrantiheydet ovat $\pm 1 \text{ mA/cm}^2$. Pulssien kestoajat ovat 30 ja 30 s. Puhdistustulos on selvästi pa-

remppi kuin potentiostaattisissa kokeissa, mutta täysin puhtaiksi näytteet eivät tule tunnin mittaisissa kokeissa (kuvio 5).

b) CaCO_3 -pohjaiset saostumat

5

Prosessissa jossa liuoksessa on suuria määriä CaCO_3 , osa levylämmönvaihtimista likaantuu ja lämmönsiirtopinnoille muodostuu vaikeasti puhdistettavissa oleva saostuma. Saostuma on CaCO_3 -sakkaa. Levylämmönvaihtimien materiaali on ruostumaton teräs.

- 10 Koeliuoksena tutkimuksessa käytetään prosessiliuosta (70 % CaCO_3 -liuos) tai siitä tehtyä laimennosta (20, 40, 50, 60 %) sekä synteettistä 40 % CaCO_3 -liuosta. Sähkökemiallisilla menetelmillä tutkitaan laboratorio-olosuhteissa näistä liuoksista muodostuneiden saostumien puhdistusta. Samoin tutkitaan prosessiolosuhteissa likaantuneiden lämmönvaihtimien lämmönsiirripintojen puhdistusta.

15

Sähkökemiallisessa puhdistuksessa käytetään koemateriaalina ruostumatonta terästä ja puhdistusliuoksina rikki- ja fosforihappoliuoksia, joihin on lisätty sitruunahappoa. Tämän lisäksi kokeita tehdään NaOH-liuoksessa.

- 20 Koekappaleiden pinta puhdistuu kokeissa pääasiassa anodisen polarisaation aikana. Puhdistuksen tehokkuutta lisää hieman pulssivirran käyttö. Suurin osa karbonaattisaostumasta liukenee happoon, mutta kun puhdistusliuoksena käytetään 10 % NaOH-liuosta puhdistustulos on hieman parempi. Molemmissa tapauksissa metallin pintaan jää kuitenkin tumma saostuma.

25

i) Pintojen esikäsitteleminen

Lämpökäsittelyn vaikutusta tutkitaan lämmittämällä näytteitä (5 – 10 min) uunissa eri lämpötiloissa. Huomattava osa saostumasta irtoaa jo lämpökäsittelyn jälkeisessä sammutuksessa veteen. Kun lämpötila nostetaan 700 °C:een saostumat saadaan poistettua suhteellisen nopeasti sähkökemiallisella menetelmällä. Tätä korkeammissa lämpötiloissa ei puhdistusta voida kuitenkaan tehdä, koska käsittely vaikuttaa haitallisesti teräksen ominaisuuksiin. Puhdas passiivinen metallipinta saadaan aikaan kuumentamalla ensin näytteitä uunissa 10 min lämpötilassa 700 °C, minkä jälkeen näyte jäähdytetään vedessä. Sähkökemiallinen

30

- puhdistus tehdään kahdessa vaiheessa. Ensin koekappale upotetaan 5 min NaOH-liuoksessa (50 %) ja sen jälkeen 5 min H₂SO₄-liuoksessa (25 %), johon on lisätty 1 g/l sitruunahappoa. Käytetyn pulssivirran anodinen ja katodinen vaihe kestävät kumpikin 10 s. Virrantiheydet ovat välillä 3,5 – 7 A/dm². Käsittelyn tehoa parannetaan nostamalla liuoksen lämpötila välille 40 – 60 °C.

Esimerkki 2

Sähkökemiallinen saostumien muodostumisen esto

- 10 Tutkitaan erilaisten saostumien muodostumisen sähkökemiallista estoa levylämmönvaihtimilla ja putkilämmönvaihtimilla.
- a) TiO₂-saostumat
- 15 Saostumien muodostumisen esto titaanisilla levylämmönvaihdinpinnoilla suoritetaan kato-
- disella ja anodisella virralla sekä pulssivirralla. Pelkällä anodisella polarisaatiolla saostu-
- manmuodostuminen hidastuu, mutta ei esty täysin. Käytettäessä katodista polarisaatiota on
- vaarana titaatin syöpyminen. Kun käytetään virrantiheyttä $\pm 0,1$ mA/cm² saostumien muo-
- dostumista ei pystytä estämään. Kun käytetään pulssivirtaa, jossa potentiostaattisen anodi-
- 20 sen polarisaation (2 V vs. SCE) kesto on 24 tuntia ja katodisen polarisaation kesto on 2 – 3
- min (-0,7 - -0,8 V vs. SCE) saadaan pinnat pysymään puhtaina. Liuoksen lämpötila on 90
- °C. Kokeen jälkeen näytteen pinnalla ei havaita mainittavaa likaantumista eikä näytteessä
- havaita painohäviötä. Saostumisen estossa voidaan pulssittaminen tehdä tällä tavoin pitkil-
- lä polarisaatiokestoilla. Useamminkin voisi pulssittaa, jolloin saostumien muodostuminen
- 25 hidastuisi edelleen, mutta silloin vaarana olisi titaatin syöpyminen.

b) Kalsiumsulfaattipohjaiset saostumat

- Saostumien muodostumisen estoa tutkitaan laboratorioputkilämmönvaihtimella. Laitteessa
- 30 kierrätetään prosessiliuosta ja putki upotetaan kuumaan öljyhauteeseen, jolloin olosuhteet
- saadaan lämpötilan osalta vastaamaan todellisen lämmönvaihtimen olosuhteita niin, että
- putken pinnan lämpötila on korkeampi kuin liuoksen lämpötila. Öljyn lämpötila on 120 °C
- ja prosessiliuoksen lämpötila putken sisällä 87 °C. Virtausnopeudet ovat kuitenkin huomatt-

tavasti alhaisemmat kuin prosessissa käytetyt virtausnopeudet. Putken keskelle asetetaan vastaelektrodilanka ulosmenoaukon lähelle vastaelektrodiputken polarisointia varten. Laitteistolla saadaan saostuma syntymään jo muutamassa tunnissa ja koetta jatkettaessa saostuma vahvistuu voimakkaasti. Tämän jälkeen saostumisen estämistä kokeillaan pulssivirran avulla. Koe suoritetaan galvanostaattisesti ($\pm 0,5 \text{ mA/cm}^2$, 1 min/ 1 min). Tällöin saostumaa ei muodostu. Putken pinnalle havaitaan saostuvan hieman rautaa.

Putken likaantumisen estäminen suoritetaan myös jaksottaisella polarisoinnilla. Putkea polarisoidaan galvanostaattisesti 10 min ($\pm 5 \text{ mA/cm}^2$, 30 s/ 30 s) ja sen jälkeen pidetään polarisoimatta 50 min. 24 tuntia kestäneen kokeen jälkeen putki on pysynyt puhtaana. Sitä voi olla mahdollista pitää lämmönvaihtimen putket puhtaina polarisoimalla vain osaa putkista kerralla, jolloin käytetty kokonaissähkömäärä alenee.

c) Kalsiumkarbonaattipohjaiset saostumat

Saostumien muodostumista tutkitaan laboratorioputkilämmönvaihtimella. Kokeissa öljyn lämpötila vaihtelee välillä 100 – 130 °C ja prosessiliuoksen välillä 70 – 90 °C.

Suoritetuissa kokeissa prosessiliuoksen virtausnopeus on alhainen verrattuna todellisiin prosessiolosuhteisiin ja kalsiumkarbonaattia saostuu nopeasti putken pinnalle partikkelisaostumana. Prosessissa puolestaan piipitoista saostumaa voisi muodostua ensin putken pinnalle, minkä jälkeen myös karbonaattia alkaisi tarttua sen päälle.

Tasavirta ja pulssivirta ($-0,5 - 5 \text{ mA/cm}^2$, 30 s/ 30 s) eivät estä saostuman muodostumista 70 % prosessiliuoksessa. Puhdistuksen kennojännite on karbonaattiliuoksessa melko suuri johtuen liuoksen ja erityisesti syntyvän saostuman pienestä johtokyvystä. Kun kokeissa käytetään laimennettua (20 %) prosessiliuosta massasaostumista ei tapahdu, mutta putken pintaan muodostuu ohut oksidikerros, jonka pinnalta karbonaatti irtaantuu huomattavasti helpommin kuin puhtaalta metallipinnalta.

Karbonaattiliuoksessa tutkitaan myös vaihtovirran käyttöä saostumien muodostumisen estämiseksi. Käytetty virrantiheys on 1 mA/cm^2 , joka on laitteiston mahdollistama maksimivirrantiheys vaihtovirtaa käytettäessä. Käytetyt vaihtovirran taajuuudet ovat 5, 50, 1000

ja 10000 Hz. Vaihtovirran käytön ei kuitenkaan havaita estävän eikä hidastavan saostuman muodostumista 70 % prosessiliuoksessa eikä 40 % laimennoksessa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä likaantuneiden sähköä johtavien pintojen puhdistamiseksi tai sähköä johtavien pintojen säilyttämiseksi puhtaana sähkökemiallisesti, jossa menetelmässä
 - 5 puhdistettavat pinnat käsittävä rakenne upotetaan puhdistusliuokseen, joka käsittää epäorgaanisen hapon, epäorgaanisen emäksen tai epäorgaanisen suolan vesiliuosta tai prosessiliuosta, ja ainakin kaksi elektrodia asetetaan puhdistusliuokseen, jotka elektrodit kukin voi koostua joko puhdistettavan rakenteen osasta tai vastaelektrodista tai referenssielektrodista,
 - 10 **tunnettu** siitä, että
 - puhdistusliuokseen kytketään elektrodien kautta pulssivirta, ja
 - pintojen puhdistuksessa käytetyt virrantiheydet pidetään välillä $1 - 15 \text{ mA/cm}^2$, pintojen säilyttämiseksi puhtaana käytetyt virrantiheydet ovat välillä $-5 - +5 \text{ mA/cm}^2$, ja käytetyt potentiaalit pidetään välillä $-0,8 - -0,5 \text{ V vs. SCE}$ katodeilla ja
 - 15 välillä $2 - 10 \text{ V vs. SCE}$ anodeilla.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että puhdistettava pinta koostuu sähköä johtavasta materiaalista.
- 20 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että elektrodit koostuvat metallista tai metalliseoksesta, kuten platinasta, titaanista, pinnoitetusta titaanista, lyijystä, ruostumattomasta teräksestä, grafiitista tai nikkeliseoksesta, edullisesti sekaoksidipinnoitetusta titaanista tai platinoidusta titaanista.
- 25 4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pulssivirta aiheutetaan vuorotellen kytkemällä joka toinen elektrodi anodiksi ja joka toinen elektrodi katodiksi, jolloin puhdistus kullakin elektrodilla toteutuu vuorotellen anodisella virralla ja katodisella virralla.
- 30 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että elektrodien napaisuutta vaihdetaan noin $10 - 50$ sekunnin välein, edullisesti noin $15 - 45$ sekunnin välein, sopivimmin noin 30 sekunnin välein.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että puhdistettava pinta on levy- tai putkilämmönvaihdin tai sen osa.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että referenssi- tai vastaelektrodit tai kukin näistä sijoitetaan levylämmönvaihtimessa sijaitseviin kanaviin tai niiden väliin.
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että anodien ja katodien välille on kytketty sähköinen johde.
9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että se toteutetaan joko potentiostaattisesti tai galvanostaattisesti.
10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pintojen puhdistuksessa käytetyt virrantiheydet ovat välillä $1 - 15 \text{ mA/cm}^2$, edullisesti välillä $2 - 7 \text{ mA/cm}^2$.
11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pintojen säilyttämiseksi puhtaana käytetyt virrantiheydet ovat välillä $-5 - +5 \text{ mA/cm}^2$, edullisesti välillä $-0,5 - +0,5 \text{ mA/cm}^2$, sopivimmin välillä $-0,1 - +0,1 \text{ mA/cm}^2$.
12. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että puhdistusliuos käsittää happoa, kuten epäorgaanista happoa, joka edullisesti on rikkihappo tai fosforihappo.
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hapon pitoisuus puhdistuksessa on $5 - 30 \text{ paino-\%}$, edullisesti $5 - 25 \text{ paino-\%}$, sopivimmin $5 - 10 \text{ paino-\%}$.
14. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että puhdistusliuos käsittää emästä, kuten epäorgaanista emästä, joka edullisesti on natriumhydroksidi.
15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että emäksen pitoisuus puhdistuksessa on $5 - 50 \text{ paino-\%}$, edullisesti $5 - 25 \text{ paino-\%}$, sopivimmin $5 - 10 \text{ paino-\%}$.

16. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että puhdistusliuos on epäorgaanisen suolan vesiliuos, joka käsittää yhtä tai useampaa alkalimetallien tai maa-alkalimetallien suolaa.
- 5
17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että suolan pitoisuus puhdistuksessa on 5 – 50 paino-%, edullisesti 5 – 25 paino-%, sopivimmin 5 – 10 paino-%.
18. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että
- 10 puhdistusliuos käsittää sellaista prosessiliuosta, johon puhdistettava pinta on ollut upotettuna ennen puhdistusta.
19. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että puhdistusliuos lisäksi käsittää kompleksinmuodostajaa.
- 15
20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kompleksinmuodostaja on sitruunahappo, EDTA tai sulfamidihappo tai näiden seos.
21. Patenttivaatimuksen 19 tai 20 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että
- 20 kompleksinmuodostajan pitoisuus on 0,5 – 5 g/l, edullisesti 0,7 – 2 g/l, sopivimmin 1 g/l.
22. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 21 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuoksen lämpötila pintojen puhdistuksen aikana pidetään liuoksen kiehumispisteen alapuolella, edullisesti välillä 40 – 60 °C, edullisemmin lämpötilassa 60 °C.
- 25
23. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ennen pintojen puhdistusta suoritetaan esikäsittely, jossa puhdistettavat levyt kuumennetaan uunissa lämpötilaan 650 – 700 °C, edullisesti lämpötilaan 700 °C, jopa 10 minuutiksi.
- 30
24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että esikäsittelyssä käytetty puhdistusliuos on emäksinen liuos, kuten epäorgaanisen emäksen liuos, joka emäs edullisesti on natriumhydroksidi.

25. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että puhdistusliuos kierrätetään suodattimien kautta.

26. Puhdistusyksikkö, jota voidaan käyttää likaantuneiden sähköä johtavien pintojen puhdistamiseksi tai sähköä johtavien pintojen säilyttämiseksi puhtaana sähkökemiallisesti, joka käsittää

- altaan,
- ripustusjärjestelmän elektrodeille, ja
- pulssivirtaa tuottavan teholähteen, jolla voidaan säätää nopeutta, jolla elektrodien napaisuutta vaihdetaan,

tunnettu siitä, että pintojen puhdistuksessa virrantiheydet pidetään välillä $1 - 15 \text{ mA/cm}^2$, pintojen säilyttämiseksi puhtaana virrantiheydet ovat välillä $-5 - +5 \text{ mA/cm}^2$, ja potentiaalit pidetään välillä $-0,8 - -0,5 \text{ V vs. SCE}$ katodeilla ja välillä $2 - 10 \text{ V vs. SCE}$ anodeilla, ja siitä, että yksikkö lisäksi käsittää haitallisten aineiden poistojärjestelmän.

27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen puhdistusyksikkö, **tunnettu** siitä, että se lisäksi käsittää vastaelektrodit.

28. Patenttivaatimuksen 26 tai 27 mukainen puhdistusyksikkö, **tunnettu** siitä, että se lisäksi käsittää referenssielektrodit.

29. Patenttivaatimuksen 27 tai 28 mukainen puhdistusyksikkö, **tunnettu** siitä, että se lisäksi käsittää liuoksen kierrätys- ja puhdistusjärjestelmän.

Patentkrav

1. Förfarande för rengörning av nedsmutsade konduktiva ytor eller för renhållning av konduktiva ytor på elektrokemiskt vis, i vilket förfarande strukturen, som omfattar ytorna
5 som skall rengöras, doppas ner i en rengörningslösning, som omfattar en vattenlösning av en oorganisk syra, en oorganisk bas eller ett oorganiskt salt, eller en processlösning, och åtminstone två elektroder placeras i rengörningslösningen, vilka elektroder var och en kan bestå av antingen en del av strukturen som skall rengöras eller en motelektrod eller en referenselektrod,
- 10 **kännetecknat** av att
 - pulsström kopplas till rengörningslösningen via elektroderna, och
 - strömtätheterna, som används vid rengörningen av ytorna, behålls vid intervallet 1 – 15 mA/cm², strömtätheterna, som används vid renhållningen av ytorna, är vid intervallet -5 – +5 mA/cm², och de använda potentialerna behålls vid intervallet -
15 0,8 – -0,5 V vs. SCE vid katoderna och vid intervallet 2 – 10 V vs. SCE vid anoderna.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att ytan, som skall rengöras, består av ett konduktivt material.
- 20 3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att elektroderna består av metall eller en metallblandning, som platina, titan, ytbelagt titan, bly, rostfritt stål, grafit eller en nickelblandning, fördelaktigt blandoxidbelagt titan eller platinerat titan.
- 25 4. Förfarande enligt något föregående patentkrav, **kännetecknat** av att pulsströmmen åstadkoms genom att alternerande koppla varannan elektrod som anod och varannan elektrod som katod, varvid rengörningen vid var och en elektrod förverkligas växelvis med anodström och katodström.
- 30 5. Förfarande enligt patentkrav 4, **kännetecknat** av att elektrodernas polaritet byts med ca 10 – 50 sekunders mellanrum, fördelaktigt med ca 15 – 45 sekunders mellanrum, mest lämpligen med ca 30 sekunders mellanrum.

6. Förfarande enligt något föregående patentkrav, **kännetecknat** av att ytan, som skall rengöras, är en platt- eller rörvärmeväxlare eller en del därav.
7. Förfarande enligt patentkrav 6, **kännetecknat** av att referens- eller motelektrodena eller
5 var och en av dessa placeras in i räfflorna, som är belägna i plattvärmeväxlaren, eller mellan dessa.
8. Förfarande enligt något föregående patentkrav, **kännetecknat** av att en elektrisk ledning är kopplad mellan anoderna och katoderna.
- 10 9. Förfarande enligt något föregående patentkrav, **kännetecknat** av att det förverkligas antingen potentiostatiskt eller galvanostatiskt.
- 15 10. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 9, **kännetecknat** av att strömtätheterna, som används vid rengörningen av ytorna, är vid intervallet 1 – 15 mA/cm², fördelaktigt vid intervallet 2 – 7 mA/cm².
- 20 11. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 9, **kännetecknat** av att strömtätheterna, som används vid renhållningen av ytorna, är vid intervallet -5 – +5 mA/cm², fördelaktigt vid intervallet -0,5 – +0,5 mA/cm², mest fördelaktigt vid intervallet -0,1 – +0,1 mA/cm².
- 25 12. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 11, **kännetecknat** av att rengörningslösningen omfattar en syra, såsom en oorganisk syra, som fördelaktigt är svavelsyra eller fosforsyra.
13. Förfarande enligt patentkrav 12, **kännetecknat** av att syrans koncentration vid rengörningen är 5 – 30 vikt-%, fördelaktigt 5 – 25 vikt-%, mest fördelaktigt 5 – 10 vikt-%.
- 30 14. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 11, **kännetecknat** av att rengörningslösningen omfattar en bas, såsom en oorganisk bas, som fördelaktigt är natriumhydroxid.
15. Förfarande enligt patentkrav 14, **kännetecknat** av att basens koncentration vid rengörningen är 5 – 50 vikt-%, fördelaktigt 5 – 25 vikt-%, mest fördelaktigt 5 – 10 vikt-%.

16. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 11, **kännetecknat** av att rengörningslösningen är en vattenlösning av oorganiskt salt, som omfattar ett eller flera salt av alkalimetaller eller jordalkalimetaller.

5

17. Förfarande enligt patentkrav 16, **kännetecknat** av att saltets koncentration vid rengörningen är 5 – 50 vikt-%, fördelaktigt 5 – 25 vikt-%, mest fördelaktigt 5 – 10 vikt-%.

18. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 11, **kännetecknat** av att rengörningslösningen omfattar en sådan processlösning, där ytan som skall rengöras har varit doppad
10 ner i före rengörningen.

19. Förfarande enligt något föregående patentkrav, **kännetecknat** av att rengörningslösningen därtill omfattar en komplexbildare.

15

20. Förfarande enligt patentkrav 19, **kännetecknat** av att komplexbildaren är citronsyra, EDTA eller sulfamidsyra eller en blandning av dessa.

21. Förfarande enligt patentkrav 19 eller 20, **kännetecknat** av att komplexbildarens
20 koncentration är 0,5 – 5 g/l, fördelaktigt 0,7 – 2 g/l, mest fördelaktigt 1 g/l.

22. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 21, **kännetecknat** av att lösningens temperatur under rengörningen av ytorna behålls under lösningens kokpunkt, fördelaktigt vid intervallet 40 – 60 °C, mer fördelaktigt vid temperaturen 60 °C.

25

23. Förfarande enligt något föregående patentkrav, **kännetecknat** av att före ytornas rengörning utförs en förbehandling, där plattorna, som skall rengöras, hettas upp i en ugn till en temperatur av 650 – 700 °C, fördelaktigt till temperaturen 700 °C, för upp till 10
minuter.

30

24. Förfarande enligt patentkrav 23, **kännetecknat** av att rengörningslösningen, som används vid förbehandlingen, är en basisk lösning, såsom en lösning av en oorganisk bas, som fördelaktigt är natriumhydroxid.

25. Förfarande enligt något föregående patentkrav, **kännetecknat** av att rengörningslösningen återanvänds via filter.

26. Rengörningsenhet, som kan användas för rengörning av nedsmutsade konduktiva ytor eller för renhållning av konduktiva ytor på elektrokemiskt vis, vilken enhet omfattar

- en reservoar,
- ett upphängningssystem för elektroder, och
- en tryckkälla, som producerar pulsström, med vilken det är möjligt att justera hastigheten för bytet av elektrodernas polaritet,

10 **kännetecknad** av att strömtätheterna vid rengörningen av ytorna behålls vid intervallet 1 – 15 mA/cm², strömtätheterna vid renhållningen av ytorna är vid intervallet -5 – +5 mA/cm², och potentialerna behålls vid intervallet -0,8 – -0,5 V vs. SCE vid katoderna och vid intervallet 2 – 10 V vs. SCE vid anoderna och av att enheten därtill omfattar ett avloppssystem för skadliga ämnen.

15

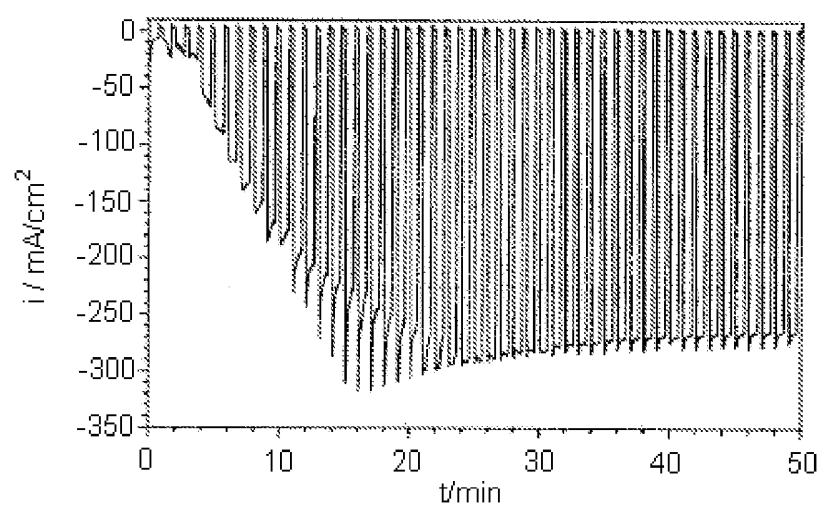
27. Rengörningsenhet enligt patentkrav 26, kännetecknad av att den därtill omfattar motelektroder.

20

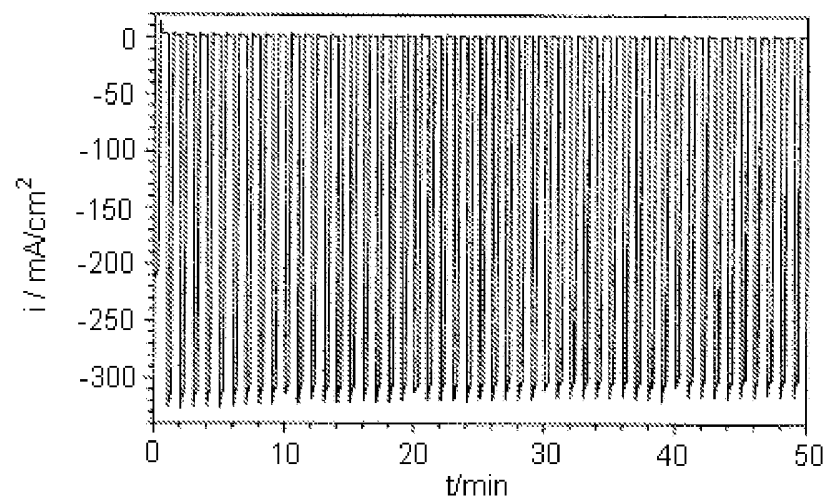
28. Rengörningsenhet enligt patentkrav 26 eller 27, kännetecknad av att den därtill omfattar referenselektroder.

29. Rengörningsenhet enligt patentkrav 27 eller 28, kännetecknad av att den därtill omfattar ett återanvändnings- och rengörningssystem för lösningen.

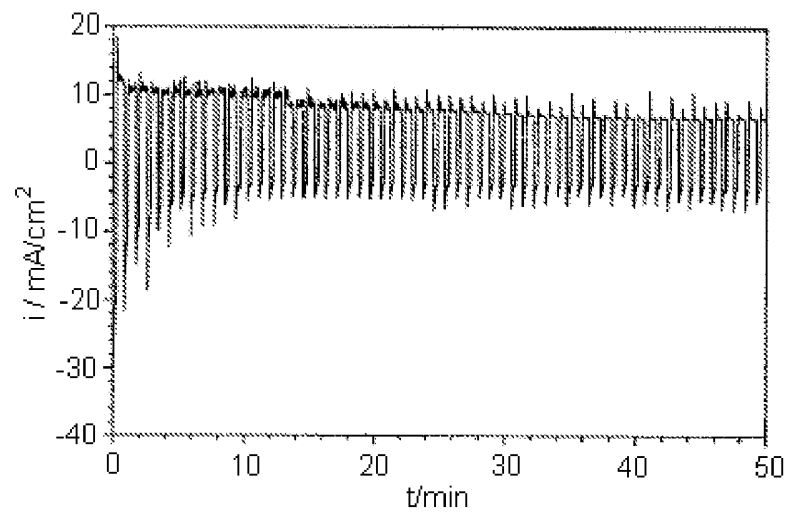
Kuvio 1



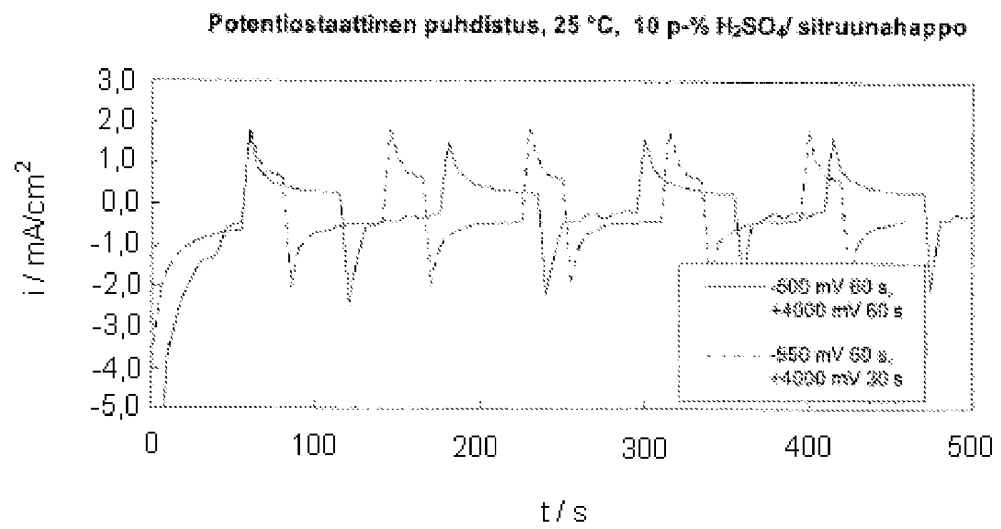
Kuvio 2



Kuvio 3



Kuvio 4



Kuvio 5

Puhdistuskoe, $-1 \text{ mA/cm}^2 / 1 \text{ mA/cm}^2$, 60s/60s, 25 °C, 10 p-%
 H_2SO_4 / sitruunahappo

