

DISPERGOINTIAINEET MÄRKÄJAUHATUKSESSA

Pro gradu -tutkielma / erikoistyö

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Soveltavan kemian osasto

24.5.2012

Antti Liimatainen

Tiivistelmä

Mikro- ja nanopartikkelituotannossa mineraalien hienontaminen tapahtuu usein märkäjauhatuksena, minkä vuoksi lietteen reologian tunteminen on prosessoinnin onnistumisen kannalta välttämätöntä. Nestefaasissa toteutettavaa jauhatusta kuitenkin vaikeuttavat lukuisat syötteen valmistukseen ja virtausominaisuuksiin liittyvät muuttujat, jotka ovat teollisuudessa huonosti tunnettuja moniselitteisten vuorovaikutusmekanismiensa takia. Lisäksi energiatehokkuutta heikentävät ongelmat korostuvat jauhatuksen edetessä, kun työstettävän materiaalin rakenteellisten epäjatkuvuuskohtien määrä vähenee ja pienet partikkelit agglomeroituvat van der Waals -voimien vaikutuksesta. Agglomeroituminen on jauhatuksen onnistumisen kannalta haitallinen ilmiö, joka kasvavan energiankulutuksen lisäksi pidentää jauhatusaikaa, aiheuttaa jauhinväliaineen, jauhatusastian ja putkistojen pintaan mineraalikerrostumia sekä häiritsee luokittimen toimintaa.

Tässä pro gradu -tutkielmassa / erikoistyössä käsiteltiin mineraalipartikkelien märkäjauhatusmenetelmien vaikutusta jauhatustulokseen ja perehdyttiin lietteiden reologisia ominaisuuksia sääteleviin tekijöihin. Erityisenä tarkastelun kohteena olivat agglomeroitumisen ja dispergoitumisen merkitys hieno- ja ultrahienojauhatuksessa sekä kemialliset sovellukset, joilla agglomeroitumista voidaan ehkäistä. Tämän lisäksi tutkielmassa selvitettiin dispergoinnin määrittämiseen kehitettyjen laitteistojen toimintaa. Työn kokeellisessa osassa tutkittiin kalsiumkarbonaatti-, titaanidioksidi- ja talkkisuspensioihin pieninä pitoisuuksina lisättyjen, lähinnä polyakrylaattityyppisten, dispergointiaineiden vaikutusta niiden zeta-potentiaalin ja viskositeetin suuruuteen. Tavoitteena oli myös selvittää Raman-mikroskoopin soveltuvuus apuaineiden jakauman havaitsemiseen lietteissä ns. kuvantamismenetelmän avulla. Mineraalien alkuainekoostumuksen tarkasteluun käytettiin pyyhkäisyelektronimikroskooppia ja EDX-detektoria. Partikkelien kokojakauma selvitettiin laserdiffraktioon perustuvan hiukkaskokoanalysointilaitteen avulla.

Suspensioiden pH-tasoa kohottavien apuaineiden, kuten yhdisteiden C-3000A, Colloid 220 ja LM-04-76-01, havaittiin soveltuvan kalsiitin ja titaanidioksidin dispergointiin, kun annostelu oli 0,4–0,6 % kiintoaineen massasta. Talkin kemiallinen stabilointi oli sen sijaan hyvin vaikeaa materiaalin hydrofobisuuden ja anionisen pintavarauksen vuoksi. Raman-aktiivisten kalsiitin ja titaanidioksidin kuvantaminen sekä agglomeraattien havaitseminen vaikutti mahdolliselta, mikäli käytössä olisi ollut lietteille soveltuvia tiiviitä näyteastioita.

Esipuhe

Tämä pro gradu -tutkielma / erikoistyö on tehty Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen soveltavan kemian osastolla huhtikuun 2011 ja toukokuun 2012 välisenä aikana osana Tekesin EFFSTA-projektia. Hankkeen tavoitteena oli parantaa mikropartikkelituotannon energiatehokkuutta, jauhattavien jakeiden stabiiliteettia sekä hiukkasmuoto- ja kokojakaumia.

Tutkielman Internet-aineisto on koottu pääasiassa SciFinder Scholar -tietokannan sekä Google Scholar -hakupalvelun avulla. Jyväskylän yliopistossa saatavilla olleen kirjallisuuden paikantamisessa on käytetty JYKDOK-kokoelmatietokantaa.

Haluan kiittää työni ohjaajia professori Raimo Alénia sekä assistentti Jukka Pekka Isoahoa heidän asiantuntevista kommentteistaan sekä neuvoistaan niin teoriaan kuin käytäntöön liittyvissä kysymyksissä. Asiantuntija-apuna toimi edellä mainittujen henkilöiden lisäksi Oulun yliopiston prosessi- ja ympäristötekniikan osastolta professori Jouko Niinimäki ja tohtori Mirja Illikainen sekä Kemira Oyj:ltä vanhempi tutkija Juha Saari, mistä esitän heille kiitokseni. Erikoiskiitos myös FM Petteri Piltoselle, joka vastasi mineraalien märkäjauhatuksesta Oulun yliopistolla sekä antoi tietoa käytettyjen materiaalien alkuperästä ja ominaisuuksista.

Jyväskylässä 24.5.2012

Antti Liimatainen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo	iii
1 Johdanto	1
2 Jauhatus	2
2.1 Yleistä	2
2.2 Kiteisen materiaalin hienontuminen	3
2.3 Hieno- ja ultrahienojauhatus	4
2.3.1 Kuulamyly	4
2.3.2 Helmimyly	6
2.3.3 Planeettamyly	8
2.4 Jauhatuksen energiankulutus	9
3 Lietteen reologia	12
3.1 Merkitys märkäjauhatuksessa	12
3.2 Viskositeetti ja pintajännitys	13
3.2.1 Newtoniset fluidit	15
3.2.2 Ei-newtoniset fluidit	16
3.3 Reologisten ominaisuuksien vaikutus jauhatustehokkuuteen	18
3.3.1 Hiukkaskokojakauma ja partikkelimuoto	18
3.3.2 Lämpötila	19
3.3.3 pH	19
3.3.4 Kiintoaineen määrä	20
3.3.5 Leikkausnopeus	21
4 Hiukkasten väliset vuorovaikutukset	22
4.1 Aggregoituminen ja flokkulaatio	22
4.2 Van der Waals -voimat	24
4.3 Sähköinen kaksoiskerros ja elektrostaattinen repulsio	27
4.4 DLVO-teoria ja zeta-potentiaali	31
4.5 Mineraalien rakennekemiaa	34

4.5.1	Kalsiumkarbonaatti.....	34
4.5.2	Talkki.....	35
4.5.3	Kaoliini.....	36
4.5.4	Titaanidioksidi.....	37
5	Mineraalilietteiden dispergointi.....	39
5.1	Dispergoinnin tarkoitus.....	39
5.2	Dispergointiaineiden ominaisuudet ja käyttö.....	40
5.3	Dispergointimekanismit.....	44
5.3.1	Steerinen stabilointi.....	44
5.3.2	Elektrostaattinen stabilointi.....	46
5.3.3	Elektrosteerinen stabilointi.....	47
5.4	Dispergoitumisen määrittäminen.....	47
5.4.1	Zeta-potentiaali.....	48
5.4.2	Viskositeetti.....	50
5.4.3	Hiukkaskoko.....	52
6	Yhteenveto.....	54
7	Kokeellinen osa.....	57
7.1	Yleiset lähtökohdat.....	57
7.2	Mineraalien kuiva-aineen gravimetrinen määrittäminen.....	57
7.2.1	Kalsiumkarbonaatti.....	57
7.2.2	Talkki ja titaanidioksidi.....	58
7.3	Titaanidioksidilietteen valmistus.....	59
7.4	Lietteiden zeta-potentiaalimääritykset.....	60
7.4.1	Mittausjärjestelyt.....	60
7.4.2	Kalsiumkarbonaatti.....	62
7.4.3	Titaanidioksidi.....	63
7.4.4	Talkki.....	64
7.4.5	pH-arvon vaikutus kalsiumkarbonaattiin.....	66
7.5	Lietteiden viskositeettimääritykset.....	67
7.5.1	Mittausjärjestelyt.....	67
7.5.2	Kalsiumkarbonaatti.....	68
7.5.3	Titaanidioksidi.....	69
7.5.4	Talkki.....	70
7.6	Kalsiumkarbonaatin ja titaanidioksidin Raman-mittaukset.....	70

7.7	Mineraalien alkuaineanalyysi	73
7.8	Lietteiden hiukkaskoon määrittäminen	73
8	Työn tulokset ja niiden tarkastelu	74
8.1	Zeta-potentiaali	74
8.1.1	Kalsiumkarbonaatti	74
8.1.2	Titaanidioksidi	76
8.1.3	Talkki	77
8.2	Viskositeetti	79
8.2.1	Kalsiumkarbonaatti	79
8.2.2	Titaanidioksidi	83
8.2.3	Talkki	84
8.3	Raman-mittaukset	86
8.4	Alkuainekoostumus ja hiukkaskoko	88
9	Yhteenveto	89
10	Kirjallisuusviitteet	90
11	Liitteet	96

1 Johdanto

Teollisuusprosessien raaka-aineet esiintyvät luonnossa suurina yksiköinä, minkä vuoksi hiukkaskoon pienentäminen on materiaalien tehokkaan hyödyntämisen kannalta usein välttämätöntä. Esimerkiksi maaperästä louhittu kiviaines kelpaa vain harvoin käytettäväksi tai rikastettavaksi sellaisenaan, vaan sitä on edelleen muokattava murskaamalla ja jauhamalla /1/. Hienonnus koskettaa nykYTEOLLISUUDEN aloista mm. mineraali-, pigmentti-, elintarvike-, lääke- ja kemianteollisuutta, joiden sovelluksista erityisesti alhaiseen partikkelikokoon pyrkivät hieno- ja ultrahienojauhatukset ovat heikon energiatehokkuutensa vuoksi keskeisiä kehityskohteita /2/.

Hieno- ja ultrahienojauhatuksen päämääränä on saavuttaa hallittu tuotekoko ja hiukkasmuoto pienimmällä mahdollisella energiankulutuksella. Syötteen hienontaminen voi tapahtua sovelluksesta riippuen joko märkänä tai kuivana, mutta mikro- ja nanopartikkelituotannossa märkäjauhatusta on yleensä kuivajauhatusta taloudellisempi vaihtoehto /3,4/. Nestefaasissa tapahtuvaa prosessointia kuitenkin vaikeuttavat lukuisat lietteen valmistukseen ja virtausominaisuuksiin liittyvät muuttujat, jotka ovat teollisuusmittakaavassa usein huonosti tunnettuja vaikeasti todennettavien vuorovaikutusmekanismiensä takia /5,6/. Lisäksi energiatehokkuutta heikentävät ongelmat korostuvat jauhatuksen edetessä, mikä on seurausta työstettävän materiaalin rakenteellisten epäjatkuvuuskohtien vähentymisestä sekä pienten partikkelien kyvystä agglomeroitua van der Waals -voimien vaikutuksesta /1,3/. Agglomeroituminen on jauhatuksen onnistumisen kannalta aina haitallinen ilmiö, joka kasvavan energiankulutuksen lisäksi pidentää jauhatusaikaa, hidastaa jauhinväliaineen liikettä, aiheuttaa jauhatustulosten ja putkistojen pintaan mineraalikerrostumia sekä häiritsee luokittimen toimintaa /3,7/.

Tässä pro gradu -tutkielmassa tarkasteltiin mineraalipartikkelien märkäjauhatusmenetelmien vaikutusta jauhatustulokseen ja perehdyttiin lietteiden reologisiin ominaisuuksiin sekä niitä sääteleviin tekijöihin. Työn tärkeimpänä tavoitteena oli pyrkiä selvittämään agglomeroitumisen ja toisaalta dispergoitumisen merkitystä hieno- ja ultrahienojauhatuksessa sekä esitellä kemiallisia metodeja, joilla agglomeroitumista voidaan ehkäistä. Tämän lisäksi tutkielmassa käsiteltiin dispergoinnin määrittämiseen kehitettyjen laitteistojen toimintaa.

2 Jauhatus

2.1 Yleistä

Mineraaliteollisuudessa jauhatuksen tarkoituksena on hienontaa mekaanisen rasituksen avulla murskaamalla tuotettu kiviaines siten, että arvomineraalinen erottaminen arvottomista on taloudellisesti mahdollista. Se kuuluu prosessiteollisuuden tärkeimpiin yksikköoperaatioihin, joka käsittelee suuria ainemääriä, kuluttaa valtavasti energiaa ja on useiden teollisuuden alojen hyödyntämä /1/. Jauhatus on samalla raaka-aineiden hienonnuksen viimeinen vaihe, jossa karkea, raekooltaan 10–25 mm syöte muokataan vastaamaan lopputuotteen kannalta tavoiteltavaa hiukkaskokojakaumaa, ominaispinta-alaa tai puhtaaksijauhatustasetta. Tietyillä mineraalitekniikan aloilla hienonnettu aines vastaa jo lopullista tuotetta. Jauhatus voi tapahtua käytössä olevasta laitteistosta ja prosessoitavista raaka-aineista riippuen joko märkänä tai kuivana /8/.

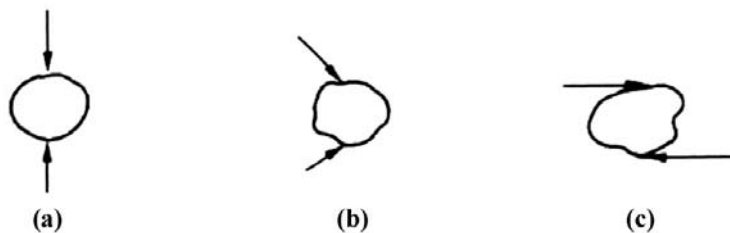
Jauhatuksen onnistumisen kannalta huomioitavia muuttujia ovat mm. myllyn koko, pyörimisnopeus ja täyttöaste, jauhinväliaineen ja kemiallisten apuaineiden ominaisuudet sekä jauhettavan aineen ominaispaino ja jauhautuvuus /1/. Materiaalin jauhautuvuudella tarkoitetaan kappaleiden kykyä vastustaa hienontamista omien lujuusominaisuuksiensa mukaisesti. Yleisistä teollisuusmineraaleista esimerkiksi talkki ja kalkkikivi ovat jauhautuvampia kuin näitä kovemmat kvartsiitti tai amfiboliitti ja ne ovat siten helposti muokattavissa. Jauhinväliaineen ominaisuuksista tärkeimpiä ovat puolestaan kappaleiden valmistusmateriaali sekä niiden koko ja muoto. Mitä kovempaa ja karkeampaa syöte on, sitä suurempia ja painavampia käytettävien jauhinkappaleiden tulee olla. Syötteen partikkelikoon pienenemyessä myös jauhinkappaleiden kokoa tulee kuitenkin pienentää. Tämä parantaa erityisesti osumistodennäköisyyttä hienojakoiseen syötteeseen samalla kun hienojauhatuksessa vaadittavaa hiertopinta-alaa kasvaa. Jauhinkappaleina käytetään esimerkiksi terästankoja, teräs- tai valurautakuulia tai jauhettavaa fraktiota suurempia malminkappaleita, jolloin puhutaan ns. autogeenijauhatuksesta. Mikäli tuotteeseen ei haluta rautaa, jauhinväliaine voidaan valmistaa myös lasista tai keraamisesta materiaalista /9/.

Jauhatuksessa vaadittava hienousaste on käyttötarkoitukskohtainen, mutta siihen vaikuttaa myös prosessoitavan aineen jauhautuvuus. Jauhatusasteen ja -tavan valinnalla on materiaalin jatkokäytön kannalta keskeinen merkitys, sillä liian karkeaksi jätetystä tuotteesta

arvomineraalien ja jätejakeen erottelu on vaikeaa /1/. Toisaalta liian hieno jauhatuste kuluttaa tarpeettomasti energiaa ja saattaa jopa vaikeuttaa jatkokäsittelyä. Partikkelien kokojakauman säätelyyn tuleva syöte seulotaan yleensä ennen jauhatusta ja haluttua suuremmat kappaleet ohjataan takaisin murskausvaiheeseen. Vastaavasti mylly voidaan kytkeä jauhatuksen ajaksi ns. luokittimeen, joka palauttaa liian karkean fraktion uudelleen jauhettavaksi.

2.2 Kiteisen materiaalin hienontuminen

Jotta kiteinen kappale saataisiin rikotuksi, siihen kohdistuvan energian on oltava riittävä voittamaan partikkelin sisäiset, atomienväliset sidosrakenteet. Jauhatuksessa tämä on toteutettu jauhinkappaleiden avulla, jotka yhdessä myllyn rakenteiden kanssa hajottavat partikkelin pääosin kolmella mekanismilla, hierrolla, iskulla ja lohkaisulla /10/. Fragmentoituminen voi myös perustua puristukseen tai leikkautumiseen /8/. Varsinaiseen hienonnustyöhön tarvittava energia määräytyy pääasiassa kappaleen kovuus- ja haurausominaisuuksien mukaan, mutta tytärfagmenttien määrään vaikuttaa myös kappaleeseen kohdistetun iskun voimakkuus. Jauhatuksessa energiaa kuluu paitsi uusien kidepintojen muodostumiseen, myös kappaleiden lämpenemiseen ja meluun /11/. Keskeiset partikkelien jauhatusmekanismit on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Partikkelien jauhatusmekanismit /12/: isku (a), lohkeaminen (b) ja hiertyminen (c).

Jauhatusprosessia edesauttavat työstettävän materiaalin rakenteelliset heikkoudet. Näitä voivat olla mm. kiderakenteen epäjatkuvuuskohdat sekä erilaiset mineraalien rajapinnat /1/. Kun kappale altistetaan mekaanisen rasituksen aiheuttamaan jännitystilaan ja epähomogeenisuuskohdan myötöraja ylitetään, kappaleen rakenteeseen saadaan pysyvä

muutos, joka säilyy myös rasituksen päätyttyä. Näin syntynyt mikrorako tai muu rakenteellinen poikkeama toimii jauhatuksen kestäessä heikkouskohtana ja johtaa energieettisesti sopivan törmäyksen tapahtuessa fragmentoitumiseen. Partikkelikoon pienentyessä epäjatkuvuuskohtien määrä alkaa kuitenkin vähentyä. Tämän vuoksi hienojakeiden jauhatukseen tarvittava energia on huomattavasti karkeita syötteitä suurempi. Onkin laskettu, että kappaleen lujuus on kääntäen verrannollinen partikkelikoon neliöjuureen. Hienojauhatusta haittaa olennaisesti myös pienten (koko $< 1 \mu\text{m}$) partikkelien kyky agglomeroitua, mikä on seurausta hiukkasten välisistä vuorovaikutuksista, kuten van der Waals-voimista /3,13/. Flokin sisäisten partikkelien rikkominen onkin hyvin vaikeaa.

2.3 Hieno- ja ultrahienojauhatus

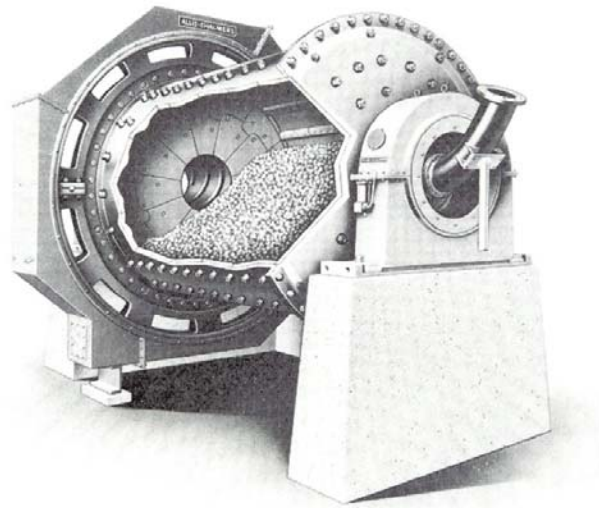
Mineraalien jauhatusprosessi voidaan jakaa tuotteen hiukkaskoon perusteella karkeaan jauhatukseen sekä hieno- ja ultrahienojauhatukseen. Mitään selkeää rajaa termien välillä ei kuitenkaan ole. Esimerkiksi Lukkarisen /1/ mukaan karkean ja hienojauhatuksen rajana voidaan pitää keskimääräistä hiukkaskokoa 200 mesh (75 μm). Vastaavasti Partyka ja Yan /14/ ovat katsoneet hienojauheeksi tuotteen, jonka partikkeleista 80 % on kokovälillä 25–45 μm ultrahienojauheen kokorajan ollessa $< 25 \mu\text{m}$. Wills ja Napier-Munn /12/ ovat puolestaan pitäneet hienojauhatuksena hiukkaskokoa 15–40 μm ja ultrahienojauhatuksena kokoa 15 μm .

Partikkelikoon pienentäminen karkeasta syötteestä hienojakoiseen tuotteeseen on monivaiheinen prosessi, jota ei ole taloudellisesti kannattavaa toteuttaa yhdellä laitteistolla /1/. Teknisesti se ei ole yleensä edes mahdollista. Tämän vuoksi hieno- ja ultrahienojauhatuksessa käytetäänkin erityisesti näihin sovelluksiin sopivia erikoismyllyjä. Kyseisistä laitteista yleisimpiä ovat kuulamylly, helmimylly sekä planeettamylly.

2.3.1 Kuulamylly

Kuulamylly (engl. tumbling ball mill) on perinteinen hienojauhatuksessa käytettävä jauhintyyppi. Laitteisto rakentuu yleensä vaakatasossa akselinsa ympäri pyörivästä rummusta (vaippa), jonka seinämiä ja päätyjä peittää kulutusta kestävä vuoraus /1/. Pienet myllyt ovat

syötteen annostelultaan eräkäyttöisiä, muut yleensä jatkuvatoimisia /10/. Jauhinkappaleet voivat olla muodoltaan joko pallomaisia tai erityisesti hienojauhatukseen tarkoitettuja jauhinlieriöitä. Kuulamyllyn rakenne on esitetty kuvassa 2.



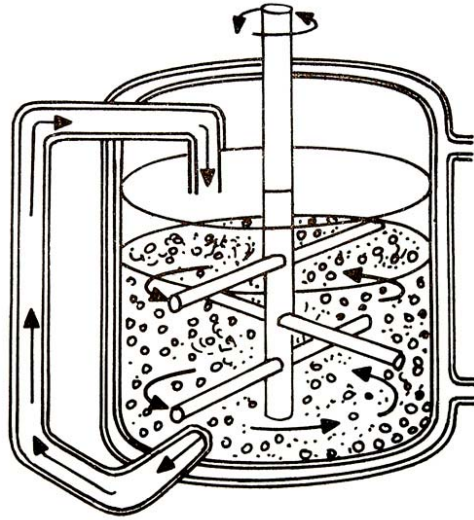
Kuva 2. Kuulamyllyn rakenne /10/.

Jauhatustapahtuma perustuu kuulamyllyssä iskuun, hiertoon ja puristukseen /1,8/. Tällöin rummun pohjalla sijaitsevat syöte ja jauhinväliaine pyrkivät seuraamaan pyörivän vaipan liikettä, mutta putoavat tai vierivät painovoiman vaikutuksesta takaisin pohjalle. Panoksen sijaintiin myllyn seinämällä vaikuttavat mm. rummun pyörimisnopeus, vuorauksen karkeus sekä jauhinkappaleiden määrä. Syötteen käsittely jauhatuksen aikana tapahtuu ns. kriittisen nopeuden alapuolella. Tällä tarkoitetaan kierrosnopeutta, jossa materiaali alkaa sentrifugoitua kiinni vuoraukseen ja jauhautuminen estyy. Koska hienojauhatus kuitenkin tapahtuu ensisijaisesti hiertymällä, prosessoinnissa pyritään käyttämään alhaista pyörimisnopeutta. Tämä on toisaalta eräs menetelmän epäkohdista, sillä se pidentää käsittelyaikaa /9/. Syötteen hienontumista voidaan tosin helpottaa jauhinkappaleiden kokoa pienentämällä ja käyttämällä muodoltaan pitkää myllyä tai sileää vuorausta, jolloin kappaleet vierivät putoamisen sijaan entistä helpommin rummun pohjalle /1/.

Nykyaikaisessa hienojauhatuksessa kuulamyly on menettänyt asemansa sitä tehokkaammille jauhatuslaitteistoille, kuten helmimylylle (vrt. luku 2.3.2). Syinä tähän ovat erityisesti heikko energiatehokkuus sekä helmimylyjauhatusta suurempi tuotteen partikkelikoko, joka parhaimmillaankin on vain 20–30 μm , yleensä noin 45 μm /9/. Tämän takia kuulamyly on yleensä sopimaton ultrahienojauhatukseen. Laitteiston heikkoudeksi voidaan myös laskea myllyn kokoon nähden alhainen täyttöaste, sillä normaalisti vain puolet rummun tilavuudesta on käytössä. Tästäkin huolimatta menetelmän etu on helmimylyä huomattavasti suurempi kapasiteetti eli jauhetun tuotteen määrä aikayksikköä kohti (t/h) /14/. Kuulamyly on siten sovelias jauhinlaite suurille ainemäärille, kun ei tavoitella ultrahienoa hiukkaskokoa.

2.3.2 Helmimyly

Nykyaikainen helmimyly (engl. stirred media mill) on tehokas hieno- ja ultrahienojauhatuksessa käytetty laite, joka rakentuu paikoillaan olevasta jauhatuskammioista sekä kammion keskiakselilla pyörivästä sekoittimesta /9/. Sekoittimen varteen voi olla kiinnittyneenä muodoltaan erilaisia levyjä tai tappeja, joiden tehtävänä on välittää jauhinväliaineelle ja syötteelle hienonnuksessa tarvittava kineettinen energia. Pääasiallisia hienontumismekanismeja ovat kuulamylystä poiketen leikkautuminen ja hiesto, jotka ovat iskua ja puristusta tehokkaampia mekanismeja pyrittäessä alhaiseen partikkelikokoon /8/. Nykyisin käytössä olevat helmimylyt ovat yleensä rakenteiltaan suljettuja ja pysty- tai vaakatasoon sijoitettuja. Jauhatuskammioon saattaa myös olla kiinnitettynä rakenteen jäähdytystä helpottava vesivaippa /9/. Jauhinkappaleina käytetään pieniä, esimerkiksi teräksestä, lasista tai keraamisesta materiaalista, valmistettuja helmiä, joiden läpimitta on syötteen laadun ja partikkelikoon mukaan 200–4000 μm . Helmimylyn rakenne on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Helmimyllyn rakenne /1/.

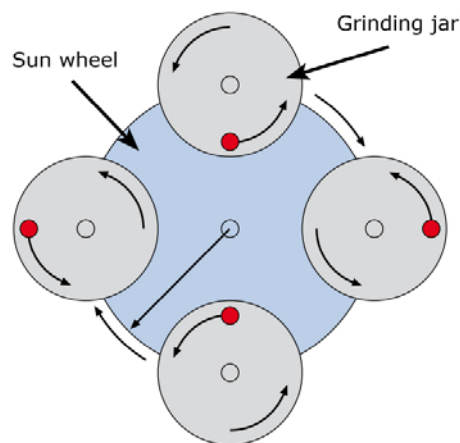
Helmimylly on käyttökelpoinen laite useissa hieno- sekä ultrahienojauhatuksen sovelluksissa ja sitä hyödynnetään ensisijaisesti maalipigmenttien, muovien, teollisuusmineraalien, elintarvikkeiden, lääkkeiden sekä keraamisten materiaalien valmistuksessa /8,9,15/. Syötteiden hienonnus tapahtuu pääosin märkäjauhatuksena, joka yhdessä lietteeseen lisättävien apuaineiden kanssa vähentää jauhatuksen energiankulutusta ja mahdollistaa jopa $< 1 \mu\text{m}$ partikkelikoon saavuttamisen. Menetelmän etuja perinteiseen kuulamyllyjauhatukseen verrattuna ovat lopputuotteen hienojakoisuuden lisäksi tätä alhaisempi energiankulutus /8,9/. Kyseinen ominaisuus johtuu siitä, että sekoittimen välittämä energia pystytään kohdistamaan suoraan jauhinkappaleisiin ja syötteeseen, jolloin energiaa ei kulu raskaan jauhatustastian pyörittämiseen /16/. Jauhatuskammion täyttöaste on myös kuulamyllyjä korkeampi, yleensä 70–85 % /9/.

Tyypiltään suljettujen helmimyllyjen kammioilavuudet vaihtelevat laboratoriomyllyjen arvoista $< 1 \text{ dm}^3$ teollisuusmyllyjen arvoihin $> 1 \text{ m}^3$. Jauhatus voi olla eräkäyttöistä, jatkuvaa tai kierrätykseen perustuvaa, ja prosessin onnistumiseen vaikuttavista laitemuuttujista tärkeimpiä ovat myllyn nopeus sekä käytettävien jauhinkappaleiden ominaisuudet /15/. Myllyn nopeutta kasvattamalla tuotteen partikkelikoko pienenee, mutta samalla jauhatuksen energiankulutus kasvaa. Vastaavasti jauhatukseen tarvittava aika lyhenee. Jauhinkappaleiden ominaisuuksista keskeisiä ovat niiden koko ja massa. Pyrittäessä hienojakoiseen tuotteeseen

on käytettävä pieniä jauhinkappaleita. Kappalekoon pienentämisestä voidaan kuitenkin jatkaa vain siihen saakka, kunnes ne ovat massaltaan vielä riittävän suuria hienontamaan syötettä.

2.3.3 Planeettamyly

Planeettamyly (engl. planetary ball mill) on panostoiminen, lähinnä laboratoriokäyttöön suunniteltu mylly, jota käytetään erityisesti hieno- ja ultrahienojauhatuksessa. Laite rakentuu yhdestä tai useammasta pyörivästä jauhatusastiasta, jotka sijaitsevat epäkeskisesti vastakkaiseen suuntaan pyörivän aurinkopyörän ulkokehällä /17/. Rakenteiden pyöriminen saa aikaan Coriolis-ilmion, jonka vaikutuksesta jauhinkuulat eivät pysy astioiden seinämällä, vaan sinkoutuvat niiden poikki yksi toisensa jälkeen. Tämä aiheuttaa suuria kitka- ja iskuvoimia, jotka tehostavat hienontumista. Kuula- ja helmimyllyihin verrattuna planeettamylyjen jauhatusastiat ovat tilavuudeltaan vaatimattomia, tietyissä laitteissa /17/ kammio-tilavuudet ovat 12–500 mL. Astiat voidaan valmistaa mm. teräksestä, akaatista tai zirkoniumoksidista ja niitä peittää erillinen teräsvaippa. Jauhinkuulat valmistetaan yleensä samasta materiaalista kuin astia, mikä vähentää laitteiston kulumista. Kuulien koko voi olla välillä 5–40 mm. Planeettamylyyn toimintaperiaate on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Planeettamylyyn toimintaperiaate /17/.

Planeettamyly on tehokas laite kovien, pehmeiden, hauraiden ja säikeisten materiaalien jauhatuksessa, ja sitä käytetään laajalti mineralogian, kemian ja maatalouden sovelluksissa

sekä muovien ja keraamisten materiaalien valmistuksessa. Syötemateriaalista ja laiteasetuksista riippuen planeettamylyllä päästään parhaimmillaan $< 1 \mu\text{m}$:n hiukkaskokoon, kolloidijauhatuksessa tuotekoko voi olla jopa $< 0,1 \mu\text{m}$. Jauhatustulokseen vaikuttavat erityisesti syötteen partikkelikoko, käsittelyaika, aurinkopyörän ja jauhatusastioiden pyörimisnopeus sekä täyttöaste. Esimerkiksi Retsch-laitteita käytettäessä syötekoon tulee olla enintään 10 mm. Jauhinastiat suositellaan täytettäväksi siten, että syöte täyttää kunkin astian tilavuudesta kolmasosan ja jauhatuskuulat vastaavasti toisen kolmasosan. Tuotteen agglomeroitumista voidaan vähentää apuaineiden käytöllä tai laiteasetuksiin perustuvalla pyörimissuunnan muutoksella.

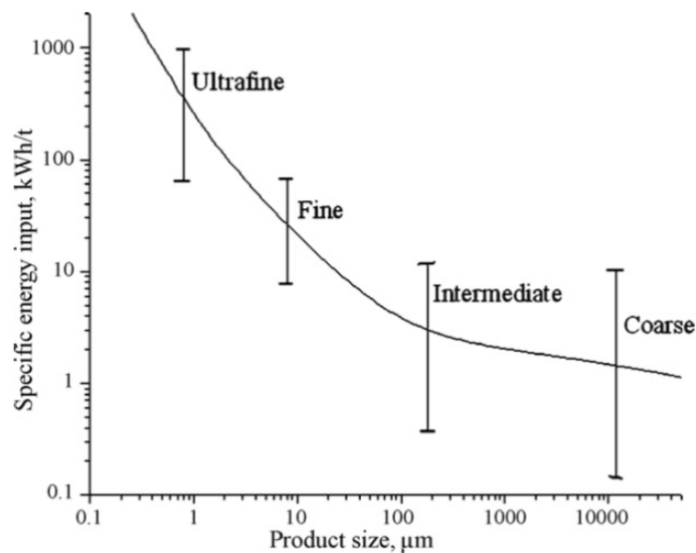
2.4 Jauhatuksen energiankulutus

Jauhatus on mineraalien käsittelyn energiaa kuluttavin yksikköprosessi. On arvioitu, että tavanomaisissa kuulamylyjauhatuksessa 98–99 % käytetystä energiasta kuluu muuhun kuin partikkelien rikkomiseen /18/. Hauraiden mineraalien tapauksessa osuus on noin 96 % /19/. Pahimmillaan jauhatus saattaa kattaa jopa 40 % tehdaslaitoksen käyttökuluista /18/. Helmimyllyillä tapahtuvassa hieno- ja ultrahienojauhatuksessa energiankulutus on usein perinteisiä menetelmiä alhaisempi, esimerkiksi kuulamylyihin verrattuna $< 60 \%$ /8,9,14/. Ero aiheutuu luvuissa 2.3.1 ja 2.3.2 mainituista jauhatusmekanismien erilaisuudesta sekä siitä, että helmimyllyjauhatuksessa energia kohdistuu raskaan jauhatusastian pyörittämisen sijaan suoraan sekoittimeen /1,8,16/.

Mikäli syöte voidaan hienontaa märkäjauhatuksena, energiaa käytetään keskimäärin 20 % vähemmän kuin kuivajauhatuksessa /1/. Tuotteen partikkelikoon ollessa alle $10 \mu\text{m}$ märkäjauhatuksen taloudellisuus tulee erityisen merkittäväksi /3,4/. Tehokkuus on seurausta lietemäisiä jakeita stabiloivista dispergointiaineista, jotka vähentävät hiukkasten agglomeroitumista ja lyhentävät jauhatusaikaa /3/. Tämän lisäksi kuivajauhatuksessa yleinen mineraalikerrostumien muodostuminen on märkäjauhatuksessa tätä vähäisempää nestefaasin liikkeestä syntyvien suurten leikkausvoimien ansiosta. Toisaalta, mikäli lopputuote on tarkoitettu käytettäväksi kuivajauheena, ilman nestettä tapahtuva jauhatus saattaa tietyissä tapauksissa olla taloudellisempi vaihtoehto.

Jauhukseen tarvittava energia kuluu varsinaisen hienontamistapahtuman ohella myllyn mekaanisiin häviöihin, jauhettavan jakeen (märkäjauhituksen tapauksessa lietteen) lämpötilan nostoon, meluun sekä muihin jauhustehokkuuden kannalta toisarvoisiin tapahtumiin /1/. Tästä syystä vain murto-osa jauhukseen käytetystä kokonaisenergiasta kohdistuu itse partikkelien hienontamiseen. Energiatehokkuuden parantamiseksi jauhusta edeltävässä murskausvaiheessa syötteen partikkelikoko pyritään saamaan mahdollisimman pieneksi.

Jauhatusprosessin energiankulutus kasvaa syötettävän jakeen partikkelikoon pienentyessä. Tähän vaikuttavat paitsi luvussa 2.2 mainitut kiderakenteen epäjatkuvuuskohtien vähentyminen ja hienojen partikkelien agglomeroituminen, myös itse jauhustapahtuman sattumanvaraisuus, sillä partikkelien fragmentoituminen riippuu niiden todennäköisyydestä joutua jauhinkappaleiden vaikutusalueelle /2/. Koska suurikokoinen partikkeli törmää jauhuskuuliin pientä partikkelia todennäköisemmin, se myös hienontuu nopeammin. Pieni partikkeli vaatii näin suurta partikkelia pitkäkestoisemman jauhustapahtuman, minkä vuoksi jakeen hienontamiseen on käytettävä jatkuvasti enemmän energiaa. Wang ja Forssberg /2/ ovatkin todenneet energiankulutuksen olevan keskimäärin 1 kWh/t, kun tuotetaan $10^4 \mu\text{m}$:n kokoisia partikkeleita. Vastaavasti $1 \mu\text{m}$:n partikkelikokoon pyrittäessä energiaa kulutetaan jo yli 200 kWh/t (kuva 5).



Kuva 5. Jauhituksen energiankulutus tuotteen hiukkaskoon funktiona /2/.

Jauhatuksen energiatehokkuuden parantamiseksi on tärkeää, että partikkelin hienontamiseen tarvittava minimienergia tunnetaan. Tämä on vaikeaa varsinkin mineraalien kohdalla, sillä jokainen kivi on rakenteeltaan ainutkertainen. Hienonnustyön sekä partikkelikoon välistä suhdetta on kuitenkin pyritty mallintamaan matemaattisesti ja samoin teorioita sen määrittämiseksi on esitetty /1,11,20/. Teorioista vanhin on vuonna 1867 julkaistu von Rittingerin laki, jonka mukaan hienontamiseen tarvittava energia on suoraan verrannollinen materiaalin pinta-alan kasvuun /1/:

$$E = C_R \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right), \quad (1)$$

missä E on hienontamiseen tarvittava energia (J), C_R jauhatuksen muuttujista riippuva vakio sekä x_1 ja x_2 syötteen ja tuotteen partikkelikoko (m). Varhaisesta julkaisuajankohdastaan huolimatta von Rittingerin laki on käyttökelpoinen likimääräinen keino hienojauhatuksessa (partikkelikoko $< 50 \mu\text{m}$), sillä se huomioi esimerkiksi Kickin lakia paremmin hienojakoisten partikkelien fragmentoitumisessa tapahtuvan nopean pinta-alan lisääntymisen /11/. Kickin laki, joka on tarkoitettu karkeille kappaleille, olettaa syötteen pinta-alan kasvavan hitaasti partikkelien massan vähentyessä. Lain mukaan hienontamiseen tarvittava energia on verrannollinen kappaleen massaun, jolloin ns. spesifinen energia (energia massayksikköä kohti) on vakio /20/. Kokonaisenergian yhtälö on muotoa:

$$E = C_K \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right), \quad (2)$$

missä C_K on jauhatuksen muuttujista riippuva vakio. Kickin laki on käyttökelpoinen, kun hienonnetaan suuria, rakenteeltaan epähomogeenisiä kappaleita. Koska epäjatkuvuuskohtien määrä kuitenkin vähenee hiukkaskoon pienentyessä, mekaanisessa rasituksessa ilmenevä partikkelien elastisuus tulee vähitellen merkittäväksi. Tällöin spesifinen energia ei säily vakiona ja Kickin laki ei pidä paikkaansa.

Yhdysvaltalainen Fred Bond esitti vuonna 1952 kolmannen teorian jauhatuksen energiankulutuksesta /1/. Kyseinen malli on muunnos von Rittingerin laista ja sen mukaan hienontamisessa käytettävä energia on kääntäen verrannollinen hiukkaskoon neliöjuureen:

$$E = C_B \left(\frac{1}{\sqrt{x_2}} - \frac{1}{\sqrt{x_1}} \right), \quad (3)$$

missä C_B on jauhatuksen muuttujista riippuva vakio. Bondin teoriaa hyödynnetään nykyisin erityisesti kuulamylyjauhatausta suunniteltaessa, sillä se on sovelias partikkeleille, joiden koko on välillä 0,05–50 mm /21/.

3 Lietteen reologia

3.1 Merkitys märkäjauhatuksessa

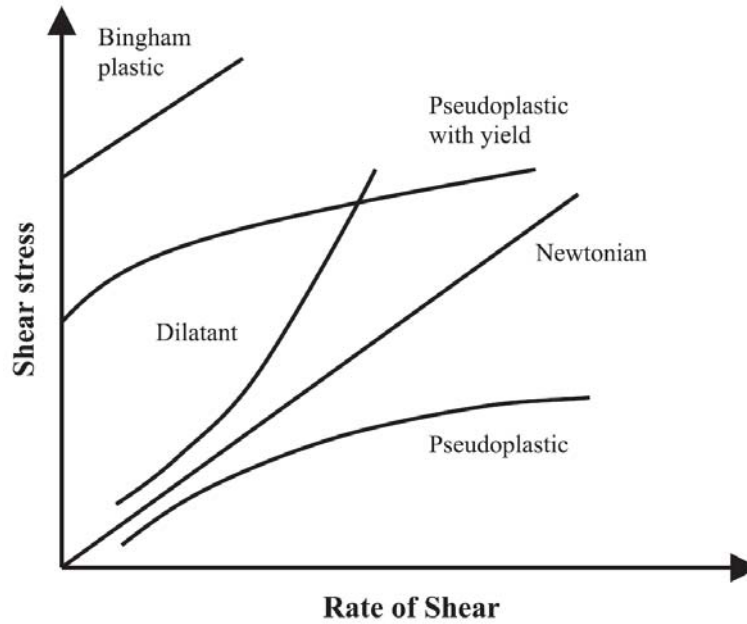
Reologia on tieteenala, joka tutkii fluidien muodonmuutos- ja virtausominaisuuksia /13,22/. Tarkasteltavia fluideja ovat pääasiassa erilaiset nesteet ja kaasut, mutta myös koostumukseltaan monimutkaisiin seoksiin, kuten kolloideihin, suspensioihin ja polymeereihin, liittyvä tutkimus voidaan laskea alaan kuuluvaksi. Reologisten mittausten tavoitteina on saada tietoa yhdisteiden juoksevuusominaisuuksista, jotka vaikuttavat fluidien käyttäytymiseen, kun niitä sekoitetaan tai siirretään.

Lietteen reologian tunteminen on välttämätöntä nestefaasissa tapahtuvassa hieno- ja ultrahienojauhatuksessa. Koska hienonnuksen päämääränä on usein saavuttaa alhainen tuotekoko ja hallittu partikkelimuoto pienimmällä mahdollisella energiankulutuksella, märkäjauhatus on yleistynyt erityisesti mineraali-, pigmentti- ja elintarviketeollisuuden sekä keramiikan ja paperinvalmistuksen aloilla /13,23/. Kyseisten toimialojen lisäksi esimerkiksi lääke- ja kemianteollisuuden sovelluksissa tarvitaan hienojakoisia nanopartikkeleita, jotka ovat stabiileja ja koostumukseltaan homogeenisia /24/. Jauhatustuloksen kannalta on siten tärkeää, että lietesuspensioiden virtausmekanismit tunnetaan ja hienontumista häiritsevät tekijät kyetään poistamaan.

Vaikka lopputuotteen koostumukseen vaikuttavat myllyjen laiteasetukset, kuten jauhinastian tai sekoittimen pyörimisnopeus sekä jauhinväliaineen koko ja valmistusmateriaali, ovat yleisesti tunnettuja, jauhatustuloksen riippuvuus lietteen reologisista ominaisuuksista on jäänyt vaille perusteellista selvitystä /5,25/. Tämä on johtunut yleisestä vaikeudesta arvioida lietteen ja jauhinväliaineen liikkumista rakenteeltaan suljettujen myllyjen sisällä /26/. Mineraalisuspensioiden virtausominaisuuksiin vaikuttaa myös useita syötteen valmistukseen liittyviä muuttujia, joita ovat mm. valitun fluidin viskositeetti, lietteen lämpötila ja pH, kiintoaineen määrä, sen partikkelikoko, -muoto, kovuus ja tiheys, käytössä oleva dispergointiaine sekä hiukkasten väliset vuorovaikutukset /13,25/. Koska liete on jatkuvassa dynaamisessa muutostilassa jauhatuksen aikana, seoksen lämpötila, partikkelikoko ja -muoto sekä hienoaineksen osuus muuttuvat hienontamisen edetessä. Virtauksen mallintamista vaikeuttaa myös lietesuspension leikkausnopeuden ja viskositeetin vaihtelut jauhatusastian eri osissa /25/.

3.2 Viskositeetti ja pintajännitys

Viskositeetti on suure, joka kuvaa fluidin virtausvastusta /27/. Makroskooppisesti tarkasteltuna viskositeetti on fluidin sisäinen kitkavoima, joka syntyy molekyylien toistensa ohi suuntautuvasta liikkeestä. Nesteiden viskositeetti on huomattavasti suurempi kuin kaasujen, sillä nestemolekyylit sijaitsevat lähellä toisiaan /28/. Tällöin sekä tiivis pakkautuminen että molekyylien välinen koheesio vaikeuttavat virtausta. Jotta neste saataisiin poikkeamaan tasapainotilastaan, systeemiin tuotavan energian on oltava riittävä kumoamaan molekyylien väliset vetovoimat. Lietteiden viskositeetin kasvu vaikeuttaa jauhinväliaineen liikettä märkäjauhatuksessa, minkä vuoksi virtausominaisuuksiltaan käyttökelpoisen fluidin valinta on tärkeää jauhatustehokkuuden kannalta /4/. Kyseiset fluidit voidaan jaotella virtausominaisuuksiensa perusteella newtonisiin ja ei-newtonisiin nesteisiin (kuva 6) /27/.



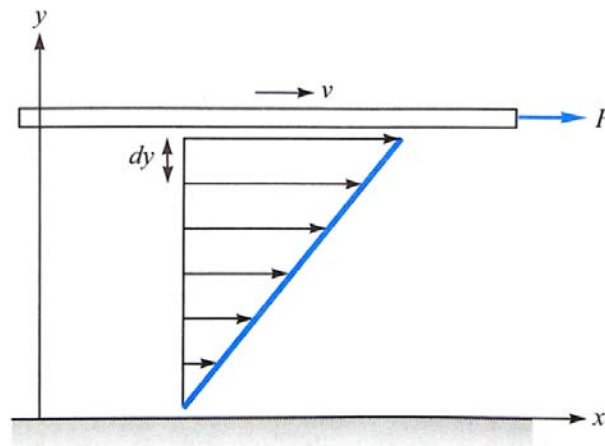
Kuva 6. Ajasta riippumattomien newtonisten ja ei-newtonisten fluidien leikkausjännitys vs. leikkausnopeus /13/.

Pintajännitys on koheesioon liittyvä nestepinnan ominaisuus, joka ilmenee pinnan käyttäytymisenä joustavan kalvon tavoin. Syvällä nesteessä jokaiseen molekyyliin vaikuttavat sitä ympäröivät molekyylit eri suunnista yhtä suurella voimalla, jolloin veto- ja hylkimisvoimien summa on nolla /28/. Koska nesteen pinnalla oleviin molekyyliin vaikuttavat ainoastaan alapuolella tai sivuilla olevien molekyylien voimat, pintaan syntyy tiiviisti pakkautuneiden molekyylien kerros. Kyseinen kerros kykenee vastustamaan ulkoista voimaa, esimerkiksi pinnalle tuodun, nestettä tiheimmän esineen painoa.

Pintajännitys saa nesteen myös hakeutumaan muotoon, jossa sen pinta-ala on pienimmillään /29/. Tällöin esimerkiksi nestepisara on muodoltaan pallomainen. Koheesioon lisäksi nesteeseen vaikuttaa kuitenkin samanaikaisesti myös muita voimia, kuten painovoima, minkä vuoksi energeettisesti suotuisimpaan muotoon hakeutuminen ei yleensä ole mahdollista.

3.2.1 Newtoniset fluidit

Newtonisilla fluideilla tarkoitetaan yhdisteitä, joiden leikkausjännityksen ja -nopeuden välillä vallitsee lineaarinen riippuvuus /27/. Tämän lisäksi newtonisille fluideille on ominaista, että niiden leikkausjännitys häviää leikkauksen loputtua /22/. Ilmiön selitti ensi kerran Isaac Newton, joka vuonna 1687 osoitti leikkausjännityksen ja -nopeuden suhteen olevan vakio yksinkertaisessa leikkausvirtauksessa. Kyseistä vakiota kutsutaan myös viskositeettikertoimeksi (η) /29/. Viskositeettikerroin määritellään tarkastelemalla virtaustapahtumaa kahden yhdensuuntaisen tason välissä (kuva 7).



Kuva 7. Newtonisen fluidin leikkausvirtaus /27/.

Kun nesteen yläpuolella olevaan levyyn (pinta-ala A) kohdistetaan tasojen suuntainen voima (F), se alkaa liikkua tasaisella nopeudella (v) /27/. Levyjen välisen nesteen ajatellaan koostuvan hyvin ohuista kerroksista (etäisyys liikkuvasta levystä dy), joista ylin kerros siirtyy päällimmäisen levyn mukana. Alin nestekerros pysyy vastaavasti paikoillaan. Nopeuseroa tarkasteltavien kerrosten välillä kuvataan muuttujalla dv . Tällöin nopeusgradienttia, jolla edellä esitetyt nestekerrokset erkanevat toisistaan, kutsutaan leikkausnopeudeksi (γ) /13/. Tälle on voimassa yhtälö:

$$\gamma = \frac{dv}{dy}, \quad (4)$$

missä γ on leikkausnopeus (s^{-1}), dv kerrosten välinen nopeusero (m/s) ja dy kerroksen etäisyys (m). Newtonin teorian mukaisesti viskositeettikerroin (η) on levyn tasaisen nopeuden aikaansaamiseksi tarvittavan leikkausjännityksen ja -nopeuden suhde:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma}, \quad (5)$$

missä τ on leikkausjännitys (Pa) eli levyn liikkeen ylläpitämiseksi tarvittavan voiman F suhde levyn pinta-alaan A . Kun yhtälöt 4 ja 5 yhdistetään, leikkausjännitys voidaan esittää muodossa:

$$\tau = \eta\gamma = \eta \frac{dv}{dy}. \quad (6)$$

Tyypillisiä newtonisesti käyttäytyviä fluideja ovat useat märkäjauhatuksessa hyödynnettävät, pienimolekyyliset ja monodispersiiviset nesteet, kuten vesi, metanoli, etanoli ja glyseroli /4,17,22,27,30/. Kyseisten yhdisteiden viskositeetti riippuu lietteen lämpötilasta sekä tietyssä määrin myös paineesta /22,27/. Lämpötilan nousu alentaa viskositeettia yleensä voimakkaasti. Paineen nousu sitä vastoin kasvattaa viskositeettia. Mikäli märkäjauhatus tapahtuu veden avulla, paineen muutoksilla, joiden poikkeama ilmanpaineesta on < 1 bar, ei ole kuitenkaan merkittävää vaikutusta fluidin virtausominaisuuksiin /22/.

3.2.2 Ei-newtoniset fluidit

Ei-newtoniset fluidit ovat yhdisteitä, joiden viskositeettikerroin on epälineaarinen /27/. Tällöin viskositeetti riippuu lämpötilan ja paineen lisäksi tällöin myös leikkausnopeudesta tai ajasta /22/. Ei-newtoniset fluidit voidaan jakaa leikkausjännityksen ja -nopeuden välisen yhteytensä perusteella dilatantteihin, pseudoplastisiin sekä Binghamplastisiin fluideihin. Dilatantit fluidit ovat nesteitä, jotka paksuuntuvat leikkauksen vaikutuksesta /27/. Tällaisten aineiden virtausvastus kasvaa voimakkaasti, kun

leikkausnopeutta lisätään (kuva 6). Pseudoplastiset fluidit ovat puolestaan leikkauksessa ohenevia yhdisteitä, joiden virtausominaisuudet parantuvat mekaanisen kuormituksen kestäessä. Bingham-plastiset nesteet ovat leikkausjännityksen ja -nopeuden välisen riippuvuutensa kannalta newtonisten fluidien kaltaisia, mutta nesteiden liikkeelle lähtö vaatii tietyn suuruisen leikkausjännityksen. Dilatanttien ja pseudoplastisten fluidien virtaus saattaa myös edellyttää määrätyn myötörajan ylittämistä.

Edellä mainittujen nesteiden lisäksi tunnetaan fluideja, joiden viskositeetti riippuu ajasta. Tällöin puhutaan reopektisistä ja tiksotrooppisista yhdisteistä. Reopektiset fluidit paksuuntuvat ajan funktiona, jolloin tasaisen leikkausnopeuden ylläpito edellyttää nesteen leikkausjännityksen lisäämistä. Tiksotrooppiset yhdisteet puolestaan ohenevat ajan funktiona.

Märkäjauhatuksessa prosessoitavat mineraalilietteet ovat virtausominaisuuksiltaan usein ei-newtonisia /13,30/. Mikäli syötteen kiintoainemäärä on hyvin pieni, suspensio voi käyttäytyä newtonisten fluidien tavoin, jolloin sen viskositeetti ei riipu leikkausnopeudesta /13/. Kiintoaineen määrä on yleensä kuitenkin pidettävä jauhatuksen taloudellisten tavoitteiden saavuttamiseksi niin suurena, ettei tämä toteudu käytännössä /31,32/.

Shi ja Napier-Munn /5/ ovat havainneet ei-newtonisten mineraalilietteiden olevan virtaavuudeltaan joko dilatantteja tai pseudoplastisia. Tutkimusten mukaan suspensiot, joiden kiintoaineen osuus on suuri (44–58 % kokonaistilavuudesta) ja hienoaineen määrä pieni (partikkeleista < 20 % kooltaan < 38 μm), ovat pääasiassa pseudoplastisia. Kyseisten lietteiden viskositeetin on todettu kasvavan hienoaineksen osuuden lisääntyessä. Vastaavasti tapauksissa, joissa syötteen kiintoaineen osuus on alhainen (< 42 % kokonaistilavuudesta) ja hienoaineen määrä korkea (25–35 % partikkeleista kooltaan < 38 μm), liete on ominaisuuksiltaan dilatantti. Kuvatun kaltainen tilanne on yleinen erityisesti hienojauhatuksessa. Mikäli hienoaineen osuus lisääntyy samalla kun syötteen tiheys pienenee, suspensio muuttuu jossain määrin newtonisten fluidien kaltaiseksi (viskositeettikäyrä suoristuu). Hienoaineen määrän ja lietteen tiheyden yhtäaikainen kasvu johtaa sekä pseudoplastisten että dilatanttien fluidien kohdalla myötörajan kohoamiseen.

3.3 Reologisten ominaisuuksien vaikutus jauhatustehokkuuteen

Kuten luvussa 3.1 on todettu, mineraalilietteen reologia on erittäin monimutkainen ilmiö, johon vaikuttavat lukuisat syötteen valmistukseen sekä jauhatusolosuhteisiin liittyvät tekijät. Vaikka yksittäisten muuttujien vaikutukset suspension virtausominaisuuksiin voidaan todeta laboratorio-oloissa melko luotettavasti, kyseiset tekijät ovat teollisuudessa usein huonosti tunnettuja niiden moniselitteisten vuorovaikutusmekanismiensa takia /5,6/. Jauhatustehokkuuden kannalta keskeisiä muuttujia ovat lietteen hiukkaskokojakauma, partikkelimuoto, lämpötila, pH, kiintoaineen määrä, leikkausnopeus, hiukkasten väliset vuorovaikutukset sekä dispergointiaineiden ominaisuudet /13/. Partikkelien välisistä vuorovaikutuksista aiheutuvaa agglomeroitumista ja dispergointiaineiden käyttöä on tarkasteltu erikseen luvuissa 4 ja 5.

3.3.1 Hiukkaskokojakauma ja partikkelimuoto

Syötteen hiukkaskokojakauma on tärkeimpiä merkäjauhatuksen energiatehokkuuteen liittyviä tekijöitä /13/. Hiukkaskokojakauman laajuus, erityisesti karkean fraktion osuus hienofraktioon verrattuna, vaikuttaa lietteen viskositeettiin ja osaltaan määrittää hienontamiseen tarvittavan kineettisen energian. Yang *et al.* /33/ ovat havainneet kyseisen ilmiön tutkiessaan titaanidioksidisuspensioita (anataasi, TiO₂). Kun anataasilietteen (keskimääräinen partikkelikoko 237 nm) kiintoainemäärä on vakio, vain tietynkokoisista hiukkasista koostuvan suspension viskositeetti on useankokoisia partikkeleita sisältäviä lietteitä korkeampi. Tasakoosteisten suspensioiden myötörajan on myös todettu olevan hiukkaskooltaan heterogeenisiä lietteitä suurempi. Vastaaviin johtopäätöksiin ovat päätyneet Logos ja Nguyen /34/ hiilisuspensioiden reologiaan liittyvissä tutkimuksissaan. Tulosten mukaan < 45 µm:n partikkelista koostuvan lietteen viskositeetti alenee, jos seokseen lisätään karkeita hiukkasia, joiden koko on välillä 208–279 µm. Mikäli liete sisältää myös halkaisijaltaan 279–325 µm olevia partikkeleita, sen viskositeetti on noin puolet alkutilanteesta. Suspension virtausominaisuuksien kannalta taloudellisin karkean ja hienoaineen suhde on 40:60, jolloin hiililiete käyttäytyy newtonisesti ja sen viskositeetti on noin viisi kertaa hienojakoisista partikkeleista koostuvia lietteitä alhaisempi.

Partikkelimuodon osuutta mineraalilietteiden virtausominaisuuksiin on tutkittu varsin vähän /13/. Yuan ja Murray /35/ ovat kuitenkin todenneet kaoliinihiukkasten ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) muodon vaikuttavan suspensioiden viskositeettiin. Kyseisen tutkimuksen mukaan partikkelit, joiden ominaispinta-ala on suuri, ovat voimakkaassa vuorovaikutuksessa käytettävän fluidin (veden) kanssa. Tämä vaikeuttaa partikkelien liikettä ja kasvattaa siten viskositeettia. Halloysiittimineraalien tapauksessa ellipsoidisten partikkelien on todettu olevan viskositeetiltaan putkimaisia partikkeleita juoksevampia. Vastaavasti tasomaisen kaoliniitin virtausominaisuudet ovat putkimaista halloysiittia paremmat, mutta heikommat kuin ellipsoidisella halloysiitilla.

3.3.2 Lämpötila

Lämpötila on hiukkaskokojakauman ohella keskeinen tekijä, joka säätelee suspension myötörajan sekä jauhatuksessa käytettävän (newtonisen) fluidin viskositeetin suuruutta (vrt. luku 3.2.1). Esimerkiksi helmimyllyjauhatuksessa mineraalilietteen lämpötila voi vaihdella laitteiden jäähdytysmekanismeista huolimatta välillä 15–60 °C, minkä vuoksi lämpötilavaihtelut tulee huomioida tuotantoa suunniteltaessa /13/.

Mikulášek *et al.* /36/ ovat tutkineet lämpötilan vaikutusta titaanidioksisuspensioihin (rutiili). Lietteiden, joiden kiintoaineen osuus on 10 % tai 30 % kokonaistilavuudesta ja partikkelikoko 0,25–0,40 μm , on todettu olevan pseudoplastisia lämpötila-alueella 293–323 K (20–50 °C). Kyseisten suspensioiden viskositeetti alenee, kun niiden lämpötila nostetaan arvosta 293 K arvoon 323 K. Tämän lisäksi 30 % kiintoainetta sisältävien lietteiden myötöraja laskee lämpötilan nousun seurauksena. Osittain samankaltaisiin tuloksiin ovat myös päätyneet Yang *et al.* /33/. Rutiilisuspensioista poiketen anataasilietteiden myötörajan on havaittu kasvavan, kun jauhatuslämpötila ylittää arvon 50 °C. Lisäksi suspensioiden virtausominaisuuksien on todettu muuttuvan pseudoplastisista dilatanteiksi kyseisen lämpötilan yläpuolella.

3.3.3 pH

Lietteen pH on muuttuja, jonka vaikutukset kohdistuvat jauhettavan kiintoaineen pintaominaisuuksiin /13,33/. Se säätelee hienojakoisten partikkelien välisiä vuorovaikutuksia,

erityisesti elektrostaattisia voimia. Pintavarauksesta johtuvat elektrostaattiset vuorovaikutukset ovat luonteeltaan usein repulsiivisia ja ne parantavat suspension stabiiliteettia. Attraktiiviset van der Waals -voimat aiheuttavat puolestaan hiukkasten agglomeroitumista. Edellä mainittuja vuorovaikutuksia on tarkasteltu lähemmin luvuissa 4.2 ja 4.3.

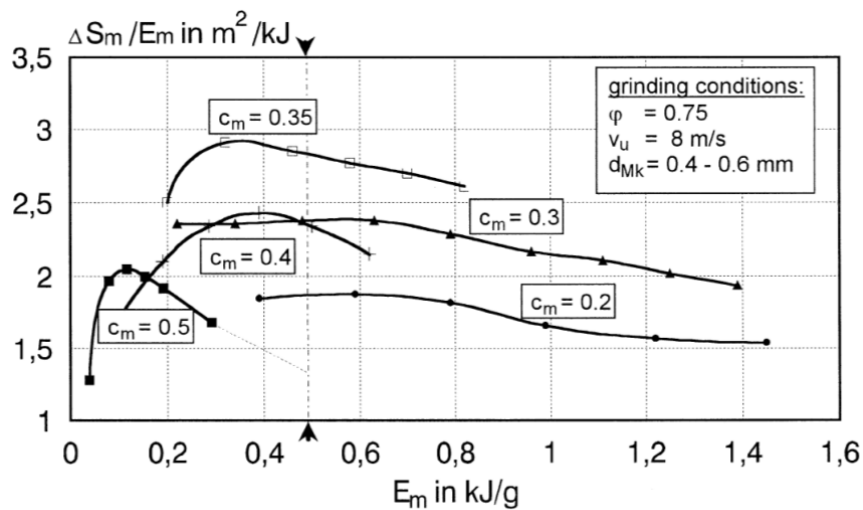
Märkäjauhatuksessa pH:n vaikutus lietteen virtausominaisuuksiin riippuu jauhattavan kiintoaineen kemiallisesta koostumuksesta. Prestidge /37/ on tutkinut ultrahienojakoisten (partikkelikoko $< 5 \mu\text{m}$) lyijyhohdelietteiden (PbS) reologiaa erilaisissa pH-arvoissa ja todennut niiden leikkausjännityksen kasvavan pH:n alentuessa. Tutkimuksen mukaan leikkausjännitys on suurimmillaan, kun lietteen pH laskee arvoon 2. Tämä vastaa lyijyhohdesuspension isoelektristä pistettä, jossa hiukkasten nettovaraus on nolla. Kyseisessä pisteessä partikkelien väliset elektrostaattiset hylkimisvoimat katoavat, mikä van der Waals -voimien yhä vallitessa aiheuttaa hiukkasten agglomeroitumiseen.

Morris *et al.* /38/ ovat puolestaan tutkineet pH-vaihteluiden vaikutusta titaani-dioksidipigmenttien (rutiili) virtaavuuteen. Tulosten perusteella koostumukseltaan erilaisten rutiililietteiden leikkausjännitys ja viskositeetti saavat suurimman arvonsa, kun pH on välillä 6,3–8,0. Kyseiset arvot ovat lähellä rutiilin isoelektristä pistettä 6,7 /39/. Vastaavia tuloksia ovat myös saaneet Yang *et al.* /33/ tutkiessaan anataasisuspensioita.

3.3.4 Kiintoaineen määrä

Kuten luvussa 3.2.2 on todettu, märkäjauhatuksessa käytettävät fluidit ovat lähtökohtaisesti newtonisia. Kun nesteen kiintoainemäärää lisätään myllyn kapasiteetin ja tuotantomäärän kannalta taloudelliselle tasolle, liete muuttuu virtaavuudeltaan kuitenkin yhä voimakkaammin ei-newtoniseksi. Bernhardt *et al.* /25/ ovat selvittäneet ilmiön vaikutusta kiintoainepitoisuudeltaan erilaisten kalkkikivisuspensioiden (CaCO_3 , syötteen partikkelikoko $< 10 \mu\text{m}$) avulla. Lietteiden, joiden kiintoainemäärä on 20–50 % kokonaismassasta, on todettu olevan reologisilta ominaisuuksiltaan pseudoplastisia. Kiintoainepitoisuudeltaan alhaiset suspensiot ohenevat leikkausnopeuden kasvaessa kuitenkin selvästi enemmän kuin paljon kiintoainetta sisältävät lietteet. Toisin sanoen, leikkausnopeutta lisättäessä vähän kiintoainetta sisältävien lietteiden viskositeetti on paljon kiintoainetta sisältäviä lietteitä huomattavasti alhaisempi.

Tämän lisäksi Bernhardt *et al.* /25/ ovat havainneet, ettei hienonnustyöhön tarvittava energia juuri riipu prosessiin kokonaisenergiankulutuksesta, kun suspension kiintoainepitoisuus on alhainen (kuva 8). Sen sijaan korkeilla pitoisuuksilla energiatehokkuus kasvaa aluksi huomattavasti energiankulutuksen lisääntyessä, mutta romahtaa energiansyötön yhä kasvaessa. Tämä voidaan selittää kiintoaineen määrän lisäksi jauhattavan fraktion partikkelikoon muutoksilla. Kun karkeaa ainesta on paljon, hienontuminen tapahtuu helposti ja prosessin energiatehokkuus on hyvä. Energiankulutusta lisättäessä partikkelien keskimääräinen koko pienenee kuitenkin aikaisempaa nopeammin ja hienontaminen vaikeutuu. Tämän on todettu johtuvan pienikokoisten hiukkasten lisääntyvän pinta-alan aiheuttamasta viskositeetin kasvusta, jolloin jauhinväliaineen liike hidastuu ja partikkeleihin välittyvä kineettinen energia vähenee.



Kuva 8. Kalkkikiven märkäjauhatuksen energiankäyttö vs. kokonaisenergiankulutus massa-yksikköä kohti (spesifinen energia) /25/. ΔS_m = jauhatuksessa muodostuva spesifinen pinta-ala, E_m = spesifinen energia.

3.3.5 Leikkausnopeus

Leikkausnopeus vaikuttaa viskositeettiin muuttamalla lietteen reologista luonnetta /13,40/. Kuulamyllyjauhatuksessa leikkausnopeuden säätely tapahtuu ensisijaisesti jauhatusrummun pyörimisnopeutta vaihtamalla, helmimyllyssä syötteen ja jauhinväliaineen liikettä ohjaa puolestaan sekoittimen pyöriminen /1,9/. Lietteiden keskimääräisen leikkausnopeuden mittaaminen on kuitenkin jauhatuksen aikana hyvin vaikeaa, sillä todellinen nopeus vaihtelee

jauhatusastian eri osissa. Tästä huolimatta leikkausnopeuden vaikutus mm. alumiinioksidilietteen (Al_2O_3) virtausominaisuuksiin on kyetty havaitsemaan. Lemke *et al.* /40/ ovat todenneet tutkimansa suspension (partikkelikoko $< 5 \mu\text{m}$, kiintoaineen osuus 65 % kokonaisuudesta) olevan luonteeltaan heikosti pseudoplastinen, kun leikkausnopeus on $< 250 \text{ s}^{-1}$. Mikäli leikkausnopeus nousee edellä mainitun arvon yläpuolelle, lietteen on havaittu käyttäytyvän sekä dilatantisti että tiksotrooppisesti. Suspension viskositeetissa on myös todettu esiintyvän jaksottaista vaihtelua, kun leikkausnopeus saa arvon 400–500 s^{-1} . Kyseinen ilmiö on ominainen myös paljon kiintoainetta sisältäville kalkkikivi-, kaoliini- ja zirkoniumoksidilietteilille ja sen on arveltu johtuvan leikkauksen kyvystä muodostaa ja hajottaa hienoaineagglomeraatteja.

4 Hiukkasten väliset vuorovaikutukset

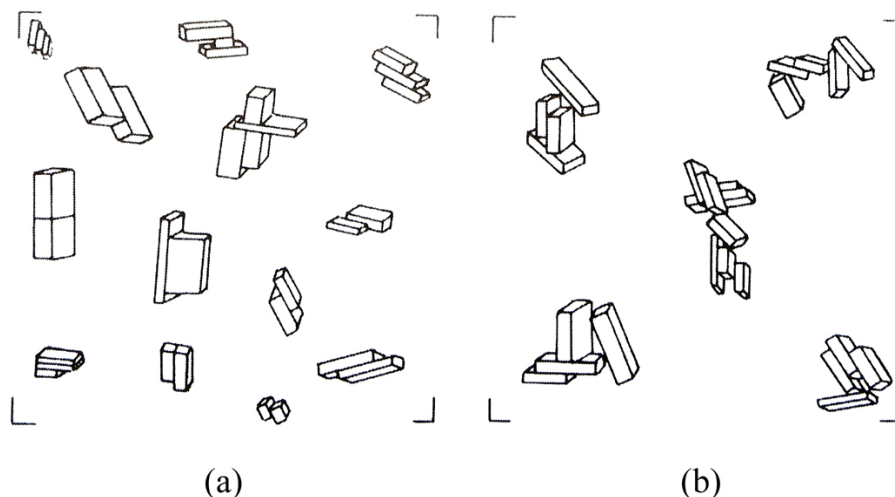
4.1 Aggregoituminen ja flokkulaatio

Hiukkasten väliset vetovoimat ovat merkittävä ongelma nykyaikaisessa ultrahienojauhatuksessa /3/. Kun tuotetaan homogeenisiä mikropartikkeleita, joiden keskimääräinen koko on $< 1 \mu\text{m}$, syötemateriaalissa alkaa tapahtua jauhautumisen ohella paakkuuntumista, joka aiheutuu varautuneiden hiukkasten keskinäisistä törmäyksistä /13,24,41,42/. Kyseiset kohtaamiset ovat seurausta lämpövärahtelyn aiheuttamasta Brownin liikkeestä sekä leikkauksen synnyttämästä konvektiosta lietteen sisällä /43/. Hiukkaskoon ollessa $> 1 \mu\text{m}$ Brownin liikkeen osuus törmäysten määrään on vähäinen ja se voidaan jättää huomioimatta /44/. Partikkelien pienentyessä lämpöliikkeestä tulee kuitenkin leikkauksvoimia merkittävämpi törmäysten aiheuttaja. Esimerkiksi laminaarisessa virtauksessa, jossa pallomaisia hiukkasia sisältävän lietteen leikkausnopeus on 100 s^{-1} , Brownin liikkeen synnyttämien törmäysten suhde leikkauksen aiheuttamiin kohtaamisiin on 100/1, kun partikkelikoko on $0,1 \mu\text{m}$. Hiukkaskoon ollessa $1 \mu\text{m}$ ja $10 \mu\text{m}$ vastaavat luvut ovat 1/10 ja 1/10000.

Syötteen hienontamista jatkettaessa partikkelien väliset vuorovaikutukset tulevat yhä merkittävämmiksi, kunnes saavutetaan tasapainotila, jossa jauhautuminen, paakkuuntuminen ja paakkujen hajoaminen tapahtuvat nopeudella, jonka seurauksena partikkelikoko ei enää pienene /7,24/. Pahimmillaan voimakas paakkuuntuminen saattaa aiheuttaa jopa hiukkaskoon

kasvua energiankulutuksen lisääntymisestä huolimatta /41/. Erään arvion /7/ mukaan alhaisin mekaanisen rasituksen avulla saavutettava partikkelikoko on syötteen ominaisuuksista riippuen 10–100 nm. Helmimyllyjauhatuksessa kyseisen rajan on todettu olevan esimerkiksi korundille (Al_2O_3) < 50 nm. Paakkuuntuminen on jauhatuksen onnistumisen kannalta aina haitallinen ilmiö, joka kasvattaa lietteen viskositeettia, lisää energiankulutusta, aiheuttaa jauhinväliaineen, jauhatusastian ja putkistojen pintaan mineraalikerrostumia sekä häiritsee luokittimen toimintaa /3,7/.

Hienojakoisessa ja kuivassa pigmenttijauheessa yksittäiset hiukkaset muodostavat ryhmiä, joissa ne ovat kiinnittyneinä toisiinsa vaihtelevalla lujuudella (kuva 9) /45/. Ryhmiä, joissa partikkelit ovat kiinnittyneet tiukasti, kutsutaan aggregaateiksi. Kyseiset aggregaatit voivat muodostaa yksittäisten hiukkasten kanssa edelleen suurempia ryhmittymiä, joiden osaset ovat sitoutuneina toisiinsa aggregaatteja heikommin. Tällaisista rykelmistä käytetään nimitystä flokki tai agglomeraatti. Merkittävin ero aggregaattien ja flokkien välillä on niitä muodostavien partikkelien välisten vuorovaikutusten vahvuus. Aggregaattipartikkelit sitoutuvat toisiinsa yleensä niin tiukasti, että ne käyttäytyvät lähes yksittäisten kiteiden tavoin. Mikäli aggregaatti saadaan hajotettua (disaggregaatio), partikkelien irtoaminen tapahtuu palautumattomasti, minkä jälkeen ne eivät voi enää sitoutua toisiinsa yhtä vahvasti kuin ennen hajottamistaan. Tällaiset partikkelit voivat kuitenkin muodostaa edelleen agglomeraatteja, joiden palautuvaa hajoamista nimitetään deflokkulaatioksi.



Kuva 9. Yksittäisten partikkelien muodostamia aggregaatteja (a) ja aggregaattien sekä partikkelien muodostamia flokkeja (b) /45/.

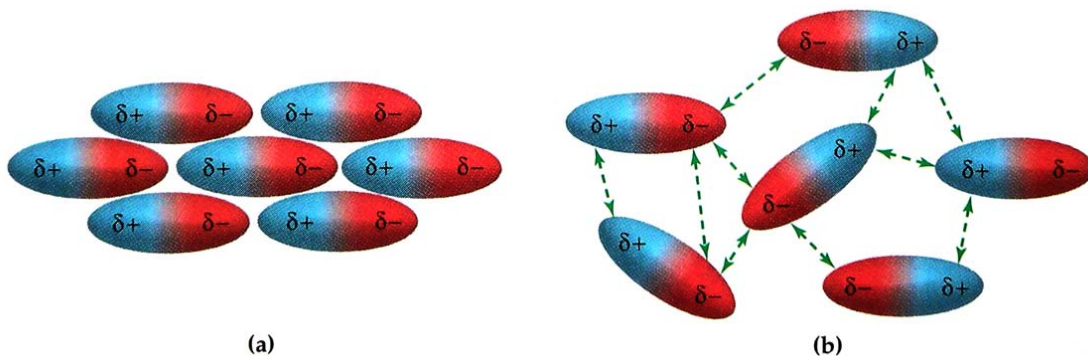
Nestefaasisissa flokkien muodostuminen on reversiibeli prosessi, jossa agglomeraatin pysyvyys riippuu sen lujuuden lisäksi leikkausvoimien suuruudesta /44/. Paakkuuntumista aiheuttavien olosuhteiden vallitessa flokit voivat kasvaa ns. kriittiseen kokoonsa asti, minkä jälkeen virtauksen aiheuttamat hajottavat voimat tulevat agglomeraatin koossapitäviä voimia suuremmiksi. Tämä puolestaan johtuu siitä, että agglomeraatin leikkauksenkestokyky on verrannollinen sen läpimitan neliöön, kun taas flokkiin kohdistuvien leikkausvoimien suuruus on verrannollinen läpimitan kuutioon.

4.2 Van der Waals -voimat

Hienojakoisten partikkelien välisiin vuorovaikutuksiin kuuluu sekä attraktiivisia että repulsiivisia voimia. Attraktiiviset voimat jaetaan yleensä primaarisiin ja sekundaarisiin sidoksiin, joista primaarisilla sidoksilla tarkoitetaan vahvoja (420–840 kJ/mol) atomienvälisiä vuorovaikutuksia (kovalenttinen, ioni- ja metallisidos) /46/. Atomien, molekyylien tai näitä suurempien partikkelien väliset sekundaariset sidokset ovat puolestaan heikkoja vuorovaikutuksia, joiden voimakkuus on suurimmillaankin < 15 % kovalenttisten tai ionisten sidosten vahvuudesta /47/. Kyseisiä voimia ovat vetysidokset sekä vuorovaikutukset, joita kutsutaan yleisesti van der Waals -voimiksi.

Van der Waals -voimat ovat ominaisia kaikille partikkeleille. Ne voidaan luokitella pysyvien dipolien välisiin vuorovaikutuksiin (Keesom-voima), indusoituvien dipolien välisiin vuorovaikutuksiin (Londonin dispersiovoima) sekä pysyvän ja indusoituvan dipolin välisiin vuorovaikutuksiin (Debye-voima) /48/. Van der Waals -voimat ovat luonteeltaan elektrostaattisia eli ne perustuvat hiukkasten positiivisten ja negatiivisten kohtioiden väliseen vetovoimaan /47/.

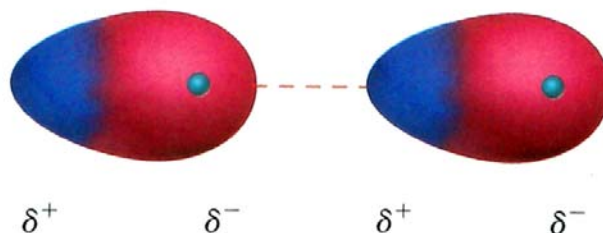
Varaukseltaan neutraalien, polaaristen molekyylien kokemat voimat riippuvat molekyylien keskinäisestä suuntautumisesta (kuva 10) /49/. Syntyvät vuorovaikutukset ovat attraktiivisia, kun molekyylin positiivinen kohtio suuntautuu toisen molekyylin negatiivista päätä kohti /47/. Tällöin puhutaan ns. dipoli-dipolivuorovaikutuksista. Nesteissä polaariset hiukkaset pyrkivät suuntautumaan energeettisesti edullisimmalla tavalla, minkä vuoksi ne osallistuvat enemmän puoleensavetäviin kuin hylkiviin tapahtumiin ja seurauksena on nettoattraktio. Dipoli-dipolivuorovaikutusten suuruus kasvaa dipolimomentin kasvaessa, mikäli partikkelien koko ja massa säilyvät vakioina.



Kuva 10. Polaaristen hiukkasten suuntautumisesta aiheutuva attraktio (a) ja repulsio (b) /49/.

Londonin dispersiovoimat ovat ominaisia molekyylielle, joilla ei ole pysyvää dipolimomenttia. Tällaisten hiukkasten elektronijakaumassa esiintyy kuitenkin hetkittäistä vaihtelua, joka poikkeaa keskiarvojakaumasta. Varaustiheyden vaihtelu voi muuttaa elektronien liikettä myös viereisissä molekyyliissä ja indusoida niihin dipolimomentin, jolloin molekyylien välille syntyy attraktio (kuva 11) /49/. Londonin dispersiovoimien suuruus riippuukin siitä, kuinka helposti ulkoinen sähkökenttä kykenee häiritsemään tarkasteltavien

molekyylien varausjakaumaa. Tällöin puhutaan molekyylien polaroituvuudesta /47/. Mitä suurempi polaroituvuus on, sitä suurempia ovat myös dispersiovoimat. Yleensä isokokoisilla molekyyilleillä on suuri polaroituvuus, sillä ne sisältävät paljon elektroneja, jotka ovat kauempana ytimestä kuin pienillä molekyyilleillä. Dispersiovoimat kasvavat siten molekyylikoon ja -massan kasvaessa.



Kuva 11. Indusoituvien dipolien välinen Londonin dispersiovoima /47/.

Vaikka hiukkaskoon aleneminen heikentää vuorovaikutusten suuruutta myös molekyylejää suurikokoisempien partikkelien välillä, pienenevään massaan liittyvät partikkelin hitaus (inertia) ja paino vähenevät kuitenkin näitä merkittävämmän. Tämän vuoksi Londonin voimien osuus korostuu jauhatuksen edetessä. Lisäksi partikkelimuoto vaikuttaa dispersiovoimien suuruuteen /49/. Pitkänomaisten, pinta-alaltaan suurten partikkelien väliset Londonin voimat ovat vahvempia kuin massaltaan vastaavien pallomaisten partikkelien.

Keesom-voimien ja Londonin dispersiovoimien ohella van der Waals -vuorovaikutuksiin luetaan kuuluviksi myös Debye-voimat, jotka syntyvät, kun pysyvästi dipolinen partikkeli indusoi dipolimomentin ei-polaariseen partikkeliin /48/. Mekanismiltaan ilmiö muistuttaa Londonin dispersiovoimia. Molekyylitasolla van der Waals -voimat ovat aina lyhyen kantaman vuorovaikutuksia, joiden voimakkuus on yleensä 2–10 kJ/mol ja vaikutusetäisyys 0,2–0,3 nm /46,47/. Koska kyseisten voimien suuruus on kääntäen verrannollinen etäisyyden kuudenteen potenssiin ($1/r^6$), niiden vaikutus on merkittävä vain molekyylien ollessa hyvin lähellä toisiaan. Makroskooppisten kappaleiden väliset van der Waals -voimat ovat puolestaan pitkän matkan vuorovaikutuksia, joiden voimakkuus on kääntäen verrannollinen hiukkasten väliseen etäisyyteen ($1/D$) /48/. Tämä johtuu siitä, että suurikokoiset partikkelit koostuvat useista atomeista, jolloin van der Waals -vuorovaikutusten suuruus on yksittäisten atomien tai

molekyylien aiheuttamien voimien summa /44/. Mikäli tarkasteltavat kappaleet ovat muodoltaan pallomaisia, van der Waals -vuorovaikutusten (W) suuruus voidaan laskea yhtälöstä /48/:

$$W = -\frac{AR_1R_2}{6D(R_1R_2)}, \quad (7)$$

missä A on materiaalin ominaisuuksista riippuva Hamakerin vakio, R_1 ja R_2 kappaleiden säteet (m) ja D partikkelipintojen välinen etäisyys (m). Kappaleiden ollessa sylinterimäisiä ja orientaatioltaan yhdensuuntaisia yhtälö on muotoa:

$$W = -\frac{AL}{12\sqrt{2}D^{\frac{3}{2}}}\left(\frac{R_1R_2}{R_1+R_2}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

missä L on sylinterimäisen partikkelin pituus (m). Jos sylinterimäiset kappaleet ovat suuntautuneet kohtisuorasti toisiaan vastaan, yhtälö saa muodon:

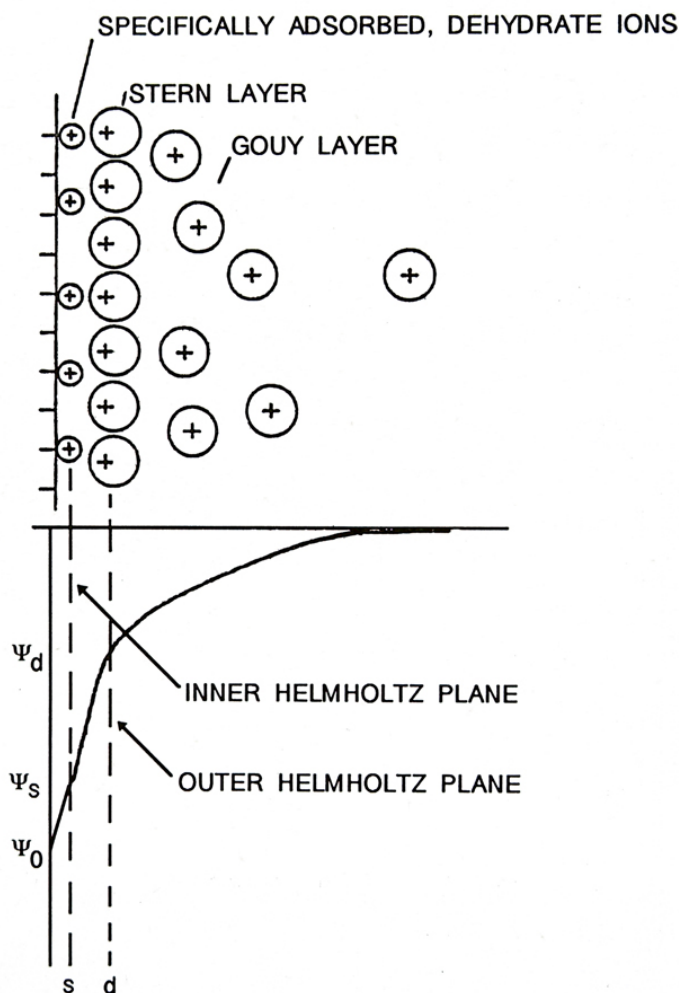
$$W = -\frac{A\sqrt{R_1R_2}}{6D}. \quad (9)$$

4.3 Sähköinen kaksoiskerros ja elektrostaattinen repulsio

Kun kiintoainepartikkeli upotetaan nesteeseen, sen ympärille muodostuu sähkövaraus /44/. Varautuminen on seurausta hiukkasen pinnalla tapahtuvista muutoksista, joita voivat olla materiaalin rakenteesta riippuen tiettyjen funktionaalisten ryhmien, kuten hydroksyyliyhdyntien ($-\text{OH}$), dissosioituminen, kidehilan atomien isomorfinen korvautuminen (esimerkiksi kaoliinissa piin korvautuminen alumiinilla) tai nesteeseen liuenneiden ionien adsorboituminen (esimerkiksi Ca^{2+} - ja CO_3^{2-} -ionien adsorptio kalsiumkarbonaattiin) /44,50/. Sähköisesti varautunut partikkelipinta vetää puoleensa vastakkaisesti varautuneita ioneja, jotka pyrkivät

kumoamaan kappaleen varauksen muodostamalla nesteen ja siihen uponneen hiukkasen väliselle rajapinnalle pysyvien ja vapaiden ionien kerroksen. Kyseistä kerrosta kutsutaan Gouy-Chapmann- ja Sternin mallin mukaisesti sähköiseksi kaksoiskerrokseksi (engl. electrical double layer) /51/.

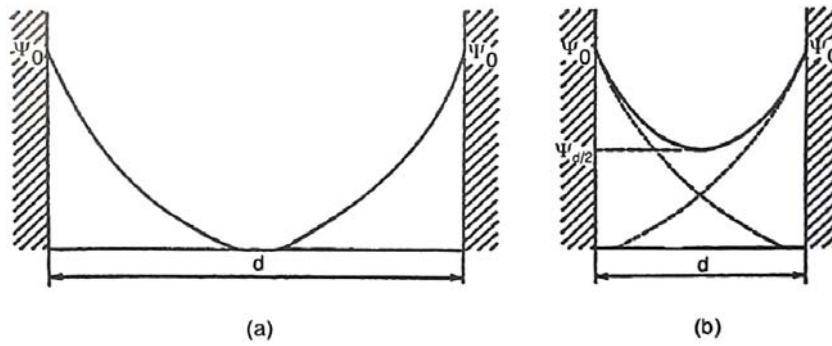
Kaksoiskerros koostuu sisemmästä Sternin kerroksesta ja ulommasta diffuusiokerroksesta (kuva 12). Pysyvässä Sternin kerroksessa vastaionit ovat adsorboituneet suoraan partikkelipintaan molekyylien välisillä voimilla, joiden vaikutusetäisyys on hyvin lyhyt /44/. Tästä syystä pysyvä kerros on usein vain muutaman molekyylikerroksen paksuinen. Sternin mallin mukaan kooltaan äärelliset kappaleeseen adsorboituneet ionit eivät kuitenkaan voi sijaita hydraatiosädetään lähempänä varattua hiukkaspintaa /51/. Sen sijaan varhaisempi ja epätarkempi Gouy-Chapmann-malli esittää vastaionit pistevarauksina, eikä huomioi niiden koosta ja hydratoitumisesta aiheutuvaa steeristä estettä. Mikäli ionien kiinnittyminen kappaleeseen tapahtuu ns. spesifisen adsorption avulla, lähin ionikerros saattaa sitoutua niin voimakkaasti, että ionit dehydratoituvat osittain ja ovat tietyissä tapauksissa jopa varaukseltaan samanmerkkisiä kuin partikkelipinta /44/. Taso, joka kulkee spesifisesti adsorboituneiden ionien keskipisteiden kautta, nimitetään sisemmäksi Helmholtzin kerrokseksi (engl. inner Helmholtz plane) /13,44/.



Kuva 12. Vastaionien muodostama sähköinen kaksoiskerros /44/. ψ_0 = partikkelipinnan elektrokineettinen potentiaali, ψ_s = Sternin kerroksen elektrokineettinen potentiaali ja ψ_d = diffuusiokerroksen elektrokineettinen potentiaali.

Diffuusiokerros, jota kutsutaan myös Gouyn kerrokseksi, koostuu Sternin kerrosta heikommassa vuorovaikutuksessa olevista vapaista ioneista, jotka voivat olla varaukseltaan saman- tai erimerkkisiä kuin tarkasteltava kappale /44/. Kyseisessä kerroksessa vastaionien pitoisuus laskee asteittain partikkelipinnasta etäämmälle siirryttäessä, kunnes saavutetaan sama pitoisuus kuin muualla nesteessä. Diffuusiokerroksessa ionien liikettä ohjailevat partikkelipinnan aiheuttaman attraktion lisäksi Brownin liike sekä virtauksessa myös leikkausvoimat, minkä vuoksi ne voivat kulkeutua diffuusiokerroksesta muualle nesteeseen tai päinvastoin /52/. Sternin kerroksen ja diffuusiokerroksen välinen raja tunnetaan nimellä ulompi Helmholtzin kerros (engl. outer Helmholtz plane) /13,44/. Pysyvistä kerroksesta poiketen diffuusiokerroksessa hiukkaspinnan ja tarkasteltavan pisteen välinen elektro-

kineettinen potentiaali laskee eksponentiaalisesti, kun siirrytään kauemmas pinnalta. Sternin kerroksessa potentiaali alenee lineaarisesti etäisyyden funktiona. Elektrokineettinen potentiaali kuvaa voimia, jotka kohdistuvat tietyssä pisteessä olevaan ioniin /51/. Tultaessa ulomman Helmholtzin kerroksen tasalle partikkelin ja ionien väliset vuorovaikutukset ovat jo heikentyneet siten, että ionit voivat siirtyä pois diffuusiokerroksesta. Nestefaasissa olevan hiukkasen sähköisen kaksoiskerroksen paksuus on tyypillisesti 10 nm tai enemmän /52/.



Kuva 13. Sähköisten kaksoiskerroksien potentiaalikäyrät, kun kappaleiden välisen etäisyyden puolikas ($d/2$) on $> 1/\kappa$ (a) ja $< 1/\kappa$ (b) /44/.

Mikäli kahden nesteessä sijaitsevan, dispergoituneen ja vastaavalla tavalla varautuneen partikkelin diffuusiokerrokset joutuvat vuorovaikutukseen keskenään, seurauksena on repulsio /44/. Ilmiötä on havainnollistettu kuvassa 13. Partikkelien välisen etäisyyden puolikkaan ($d/2$) ollessa suuruudeltaan samaa luokkaa kuin kaksoiskerroksen paksuus ($1/\kappa$), vastaionipitoisuus käy hiukkaspintojen yhä lähentyessä suuremmaksi kuin muualla nesteessä. Syntynyt pitoisuuden kasvu saa aikaan osmoottisen paineen, joka työntää hiukkaset kauemmas toisistaan. Tällöin vastaionipitoisuus normalisoituu. Hylkimisenergian suuruus riippuu diffuusiokerroksen elektrokineettisen potentiaalin (Ψ_d), nesteen elektrolyyttipitoisuuden ja vastaionien varauksen suuruudesta. Kun tarkastellaan liuoksia, joissa partikkelien väliset etäisyydet ovat pitkiä ja elektrolyyttipitoisuus on alhainen, repulsio-energialle (V_{rep}) on voimassa yhtälö:

$$V_{rep} = 32\pi\epsilon_r\epsilon_0r\left(\frac{k_B T}{ze}\right)^2 \phi^2 \ln(1 + e^{-\kappa D}), \quad (10)$$

missä ε_r on dielektrinen vakio, ε_0 tyhjiön permittiivisyys (F/m), r hiukkasen säde (m), k_B Boltzmannin vakio (J/K), T lämpötila (K), z vastaionin valenssi, e alkeisvaraus (C), κ Debye-Hückelin vakio (m), D hiukkasten välinen etäisyys (m) ja ϕ muuttuja, joka voidaan myös kirjoittaa muodossa $\tanh((ze\Psi)/(4k_B))$.

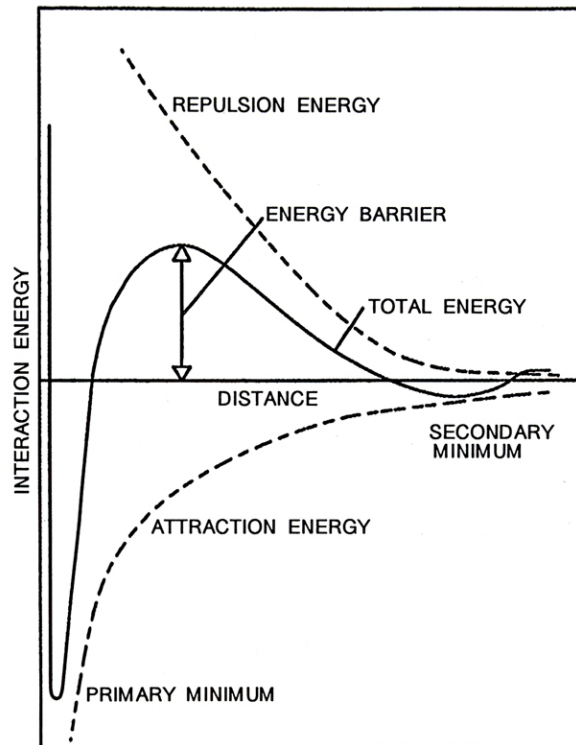
4.4 DLVO-teoria ja zeta-potentiaali

Lietesuspension stabiliteetti riippuu sen kyvystä vastustaa agglomeroitumista, kun siihen ei kohdistu ulkopuolista mekaanista räsitusta /44,46/. Dispersion pysyvyyteen vaikuttavat tällöin suspendoituneiden hiukkasten väliset veto- ja hylkimisvoimat sekä todennäköisyys, jolla partikkelit törmäävät toisiinsa. Yksittäiset partikkelit voivat säilyä dispergoituneina, mikäli niiden elektrostaattinen repulsioenergia riittää ylittämään attraktiivisten van der Waals-vuorovaikutusten energian. Lietteen stabiliteettiin liittyvän kokonaisenergian (V_{tot}) yhtälö voidaan siten esittää muodossa /44/:

$$V_{tot} = V_{rep} + V_{att} , \quad (11)$$

missä V_{att} on van der Waals -vuorovaikutusten energia. Suspensioiden pysyvyyden tarkasteluun on kehitetty matemaattinen malli, jota kutsutaan yleisesti DLVO-teoriaksi keksijöidensä Derajaguinin, Landaun, Verweyn ja Overbreekin mukaan. Malli kuvaa hiukkasten välisten voimien suuruutta sekä kappaleiden keskinäisen etäisyyden funktiona muuttuvaa kokonaisenergiaa (kuva 14). Teorian mukaan lyhyellä etäisyydellä havaittava potentiaaliminimi (ns. primaarinen minimi) vastaa partikkeleista muodostuneen aggregaatin kestävyttä /46/. Mitä syvempi alaspäin suuntautuva potentiaaliminimi on, sitä vaikeammin rikottavasta aggregaatista on kyse. Mikäli partikkelien välinen etäisyys kuitenkin on esimerkiksi voimakkaan törmäyksen takia hetkellisesti primaarista minimiä pienempi, elektronirakenteiden aiheuttama voimakas Bornin repulsio työntää hiukkaset erilleen /44/. Primaarista minimiä suuremmalla etäisyydellä potentiaalikäyrässä havaitaan puolestaan diffuusiokerrosten aiheuttamasta repulsiosta syntyvä energeettinen este. Aggregoitumista ei tapahdu, jos kyseinen este on suurempi kuin törmäävien hiukkasten kineettinen ja attraktiivinen energia. Partikkelien välisten etäisyyksien ollessa pitkiä potentiaalikäyrä

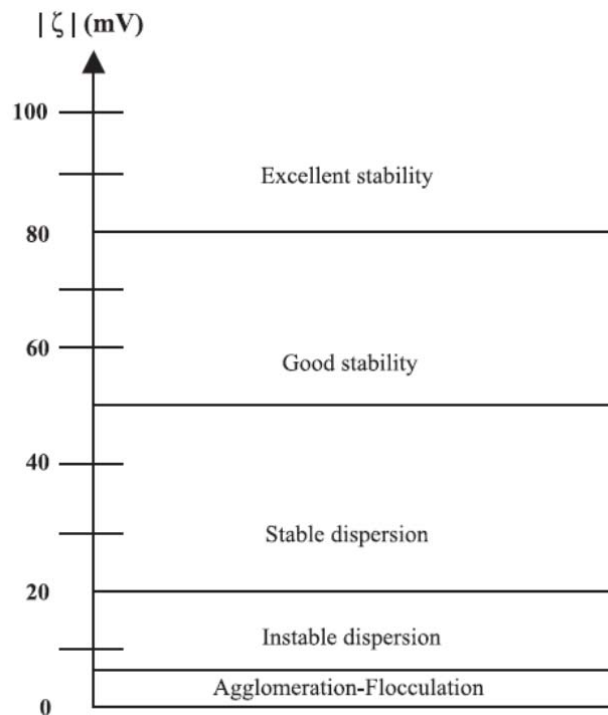
saavuttaa ns. sekundaarisen minimin, jolloin vetovoimat tulevat jälleen vallitseviksi, joskin primaarista minimiä selvästi heikompina. Tällöin partikkelit tai aggregaatit sitoutuvat toisiinsa pitkän matkan van der Waals -voimilla ja muodostavat toisiinsa heikosti kiinnittyneitä flokkeja, jotka hajoavat helposti leikkausvoimien tai kemiallisen dispergoinnin vaikutuksesta /44,52/.



Kuva 14. Suspendoituneiden partikkelien välinen energia etäisyyden funktiona /44/.

Vaikka DLVO-teoria kuvaa kolloidisten ja suspendoituneiden partikkelien käyttäytymistä varsin onnistuneesti, malli pitää sisällään tiettyjä yksinkertaistuksia, jotka poikkeavat tarkasteltavien systeemien todellisesta luonteesta /52/. Oletuksista keskeisin on partikkelipintojen esittäminen äärettöminä tasoina, joissa varaustiheys on jakautunut tasaisesti. Tämän lisäksi teoria katsoo, ettei kiintoainehiukkasten ja jatkuvan faasin (neste) välillä tapahdu kemiallisia reaktioita. Mikäli oletus pitäisi paikkansa, käytetyn fluidin vaikutus systeemin ominaisuuksiin ilmenisi ainoastaan dielektrisen vakion kautta.

Mineraalilietteiden stabiiliteetin ja virtausominaisuuksien mittana käytetään ns. zeta-potentiaalia (ζ), jolla tarkoitetaan ulomman Helmholtzin kerroksen ja jatkuvan faasin välistä potentiaalieroa /39,44/. Suure kuvaa suspendoituneiden partikkelien välisten hylkimisvoimien suuruutta tarkasteltavassa lietteessä ja se voi saada partikkelipinnan ominaisuuksista riippuen joko positiivisia tai negatiivisia arvoja /13/. Mitä suurempi mitatun zeta-potentiaalin itseisarvo on, sitä hallitsevampia ovat repulsiivoimat ja sitä stabiilimpi sekä juoksevampi suspensio on kyseessä (kuva 15). Potentiaalin lähestyessä prosessoitavan materiaalin isoelektristä pistettä ($\zeta = 0$) hiukkaset alkavat sitä vastoin agglomeroitua. Tällöin partikkelien pintavaraus lähenee neutraalia tilaa, minkä vuoksi hylkimisen aiheuttava sähköinen kaksoiskerros muuttuu hyvin ohueksi (vrt. luku 4.3). Ollakseen stabiili mineraalisuspension zeta-potentiaalin on oltava vähintään 20 mV /50/.



Kuva 15. Lietteen stabiiliteetti ja sitä vastaavat zeta-potentiaalin itseisarvot /53/.

Suspendoituneiden partikkelien, joiden pintavaraus syntyy hydroksyyliyhmiin dissosioituessa, zeta-potentiaali on suoraan verrannollinen lietteen pH-arvoon /13,53/. Tällaisia mineraaleja ovat mm. tietyt oksidit ja sulfidit /13/. Partikkelien sekoituessa veteen niiden

pinnoilla olevat hydroksyyliiryhmät (M–OH) käyttäytyvät heikkojen happojen tai emästen tavoin seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti /53/:



Yllä esitetyistä reaktioista ensimmäinen (yhtälö 12) on vallitseva alkalisissa olosuhteissa, kun taas jälkimmäinen (yhtälö 13) on ominainen happamalle ympäristölle. Kuten reaktioyhtälöistä havaitaan, suspension pH määrää hiukkasten pintavarauksen merkin sekä todennäköisyyden, jolla hydroksyyliiryhmät reagoivat nesteen H^+ - ja OH^- -ionien kanssa. Mikäli pH poikkeaa merkittävästi isoelektrisestä pisteestä, toinen reaktioista pysyy hallitsevana ja hiukkasten väliset repulsiot ovat voimakkaita. Isoelektrisessä pisteessä kyseisten reaktioiden tapahtuminen on kuitenkin vähäistä ja partikkelipinta muuttuu varaukseltaan neutraaliksi. Koska pintavarauksen häviäminen ei vaikuta attraktiivisten van der Waals -vuorovaikutusten voimakkuuteen, koheesion lisääntyminen johtaa agglomeraattien muodostumiseen ja lietteen viskositeetin kasvuun.

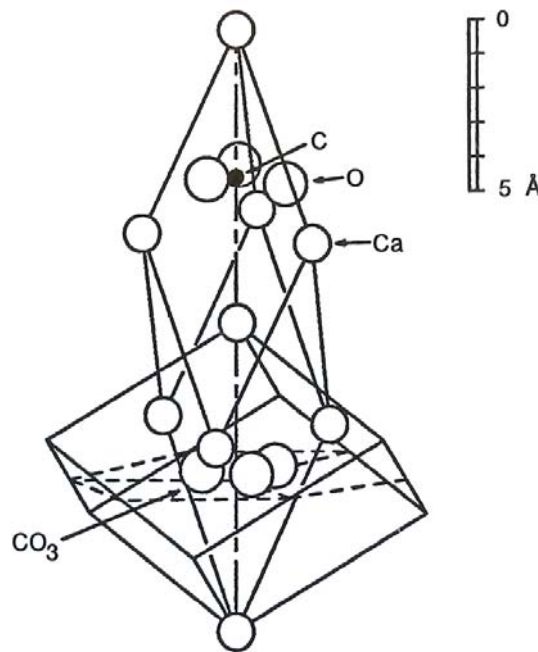
4.5 Mineraalien rakennekemiaa

4.5.1 Kalsiumkarbonaatti

Kalsiumkarbonaatti (CaCO_3) on hiilihapon kalsiumsuola, joka esiintyy luonnossa kolmena kiteisenä muotona, kalsiittina, aragoniittina ja vateriittina /44/. Termodynaamisesti ainoastaan kalsiitti on stabiili, muut rakennemuodot ovat pysymättömiä ja muuttuvat vähitellen veden ja lämmityksen vaikutuksesta kalsiitiksi. Kalsiumkarbonaatti on usean yleisen kivityypin, kuten kalkkikiven tai marmorin, tärkein komponentti ja sitä tuotetaan mm. mineraali- ja paperiteollisuuden tarpeisiin hienontamalla kyseisiä lajeja /44,46/.

Kristallografisilta ominaisuuksiltaan pysyvä kalsiitti (tiheys $2,72 \text{ g/cm}^3$) muodostuu trigonaalisista alkeiskopeista (kuva 16) /44/. Epästabiili aragoniitti (tiheys $2,94 \text{ g/cm}^3$) on

puolestaan ortorombinen. Kalsiumkarbonaatin jauhautuvuus riippuu pääasiassa syötemateriaalin alkuperästä, mutta koviin kivilajeihin, kuten kvartsiittiin, verrattuna sitä pidetään pehmeänä mineraalina (kovuus 3 Mohsin asteikolla) /1,44,54/. Liettynt kalsiumkarbonaattijauhe on heikosti vesiliukoinen ja ionisoituu nestefaasissa osittain Ca^{2+} - ja CO_3^{2-} -ioneiksi. Liukenemisreaktio on tyypiltään reversiibeli ja kiinteään partikkelipintaan adsorboituneiden kationien ja anionien osuus määrittää hiukkasten vuorovaikutusominaisuudet /44/. Kalsiumkarbonaatin liukoisuus paranee nesteen ionivahvuuden kasvaessa sekä pH-arvon alentuessa. Voimakkaasti happamissa olosuhteissa mineraali reagoi kuitenkin vapauttaen hiilidioksidia. Kalsiitin isoelektrisen pisteen pH-arvo on 8,3 /39/.



Kuva 16. Kalsiitin rakenne /44/.

4.5.2 Talkki

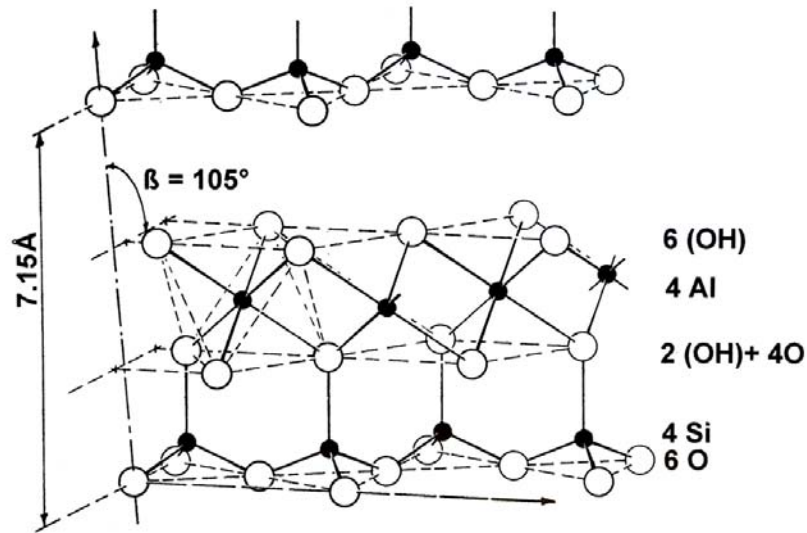
Talkki ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) on kemialliselta koostumukseltaan hydratoitunutta magnesiumsilikaattia /44,55/. Puhdas talkki rakentuu levymäisistä partikkeleista, joissa magnesiumhydroksidikerros ($\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) sijaitsee kahden silikaattikerroksen (SiO_2) välissä. Kyseiset kerrokset ovat kiinnittyneet van der Waals -vuorovaikutusten, erityisesti Londonin

dispersiovoimien, avulla, minkä vuoksi ne irtoavat mekaanisessa rasituksessa helposti toisistaan /44/. Talkki kuuluukin pehmeimpiin tunnettuihin mineraaleihin ja sen kovuus on 1 (vrt. kalsiitti, jonka kovuus on 3). Suomessa mineraalijauhetta valmistetaan vuolukivestä erottelemalla malmin sisältämä talkkimateriaali vaahdotus-rikastusprosessin avulla ja hienontamalla tuote haluttuun hiukkaskokoon /55/.

Pintakemiallisilta ominaisuuksiltaan talkki on hydrofobinen mineraali. Tämä johtuu materiaalin pinnoilla sijaitsevista matalaenergisistä silikaattikerroksista, jotka ovat vettä hylkiviä /44/. Sivutahkot ovat sen sijaan hydrofiiliset. Tiheydeltään talkki on kalsiitin kaltainen arvon ollessa $2,75 \text{ g/cm}^3$. Mineraali ei liukene happoihin ja on useimpia kemikaaleja kohtaan inertti.

4.5.3 Kaoliini

Kaoliini on alumiinisilikaattien seos, joka sisältää tyypillisesti 39 % alumiinioksidia (Al_2O_3), 46 % piidioksidia (SiO_2), 13 % vettä sekä epäpuhtauksinaan pieniä määriä titaania ja rautaoksideja /55/. Sen tärkein muoto, kaoliniitti ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), on rakenteeltaan levymainen ja koostuu oktaedrisestä alumiinioksidikerroksesta sekä tetraedrisestä silikakerroksesta (kuva 17) /56/. Kiderakennetta ylläpitävät erityisesti silikatetraedrien happiatomien ja alumiinioksidioctaedrien hydroksyyliyhmiä väliset vetysidokset. Mineraalin koostumuksessa voi kuitenkin tapahtua atomien isomorfista korvautumista, jos esimerkiksi alumiini korvaa silikakerroksen piin tai magnesium alumiinioksidikerroksen alumiinin. Kaoliinia syntyy maasälpäpitoisten kivilajien rapautuessa ja sitä tuotetaan teollisesti mm. märkäprosessilla, jossa mineraali erotetaan kivimateriaalista korkeapaineisella ($< 200 \text{ kPa}$) vesipesulla ja puhdistetaan erotteluyksikössä /44,55/.



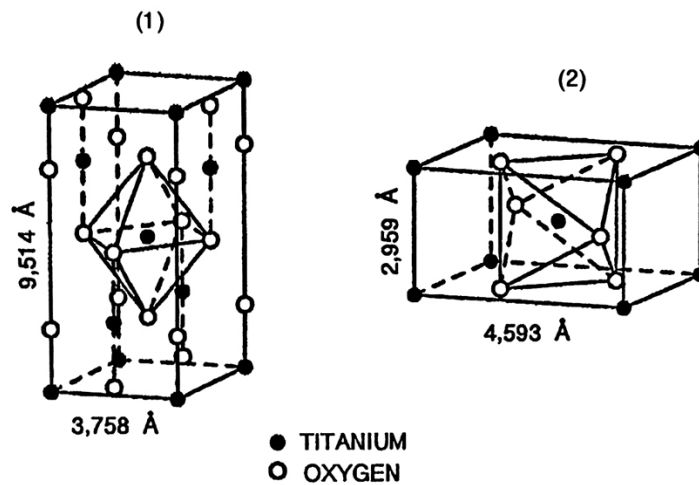
Kuva 17. Kaoliiniitin rakenne /56/.

Kaoliinipigmenttien pinnat ja reuna-alueet sisältävät oksidirakenteiden lisäksi silanoli- (SiOH), tilanoli- (TiOH) sekä aluminoliryhmiä (AlOH), jotka voivat reagoida mineraalien liettyessä veteen yhtälöiden 12 ja 13 mukaisesti /44,53/. Ryhmien dissosioituminen tai protonoituminen saa aikaan pintavarauksen, joka riippuu tarkasteltavan suspension pH-arvosta /44/. Alkalisissa olosuhteissa deprotonoituminen on vallitseva reaktiotyyppi ja partikkelit varautuvat negatiivisesti. Vastaavasti happimassa lietteissä, joissa protonipitoisuus on suuri, pintavaraus muuttuu positiiviseksi. Isoelektrisessä pisteessä kationisten ja anionisten varauskohtien määrä on yhtä suuri, mutta pisteen pH-arvo vaihtelee tarkasteltavan oksidin mukaan. Piidioksidin isoelektrinen piste saavutetaan pH-arvossa 2, kun taas titaanidioksidin ja alumiinioksidin vastaavat arvot ovat 6 ja 9. Tämän vuoksi kaoliiniitin partikkelipinnoilla sijaitsevat silanoliryhmät ovat neutraaleissa lietteissä yleensä negatiivisesti varautuneita ja reuna-alueiden aluminoliryhmät ovat puolestaan positiivisesti varautuneita. Suspension pH-arvon ollessa yli 2 partikkelien nettovaraus on negatiivinen.

4.5.4 Titaanidioksidi

Titaanidioksidi (TiO_2) on mineraali, joka esiintyy luonnossa kolmena kiteisenä muotona, anataasina, rutiilina ja brookiittina /57/. Kyseisistä mineraaleista anataasi ja rutiili ovat kaupallisesti merkittäviä, mutta vain rutiili on termodynaamisesti stabiili. Titaani-

dioksidikiteessä alkeiskopin keskellä sijaitseva titaaniatomi on kuuden happiatomin oktaedrisesti ympäröimä. Rutiilikide on kuitenkin rakenteeltaan anataasia pienikokoisempi, minkä vuoksi sen tiheys, kovuus ja sulamispiste ovat tätä suuremmat (kuva 18). Mineraalien tiheydet ja kovuudet ovat $4,20 \text{ g/cm}^3$ ja $3,90 \text{ g/cm}^3$ sekä $6,25$ ja $5,75$ /44/. Partikkelit ovat muodoltaan esimerkiksi talkista ja kaoliinista poiketen pallomaisia /55/. Sekä rutiili että anataasi ovat pintakemiallisesti stabiileja, eivätkä liukene happoihin tai orgaanisiin liuottimiin /57/.



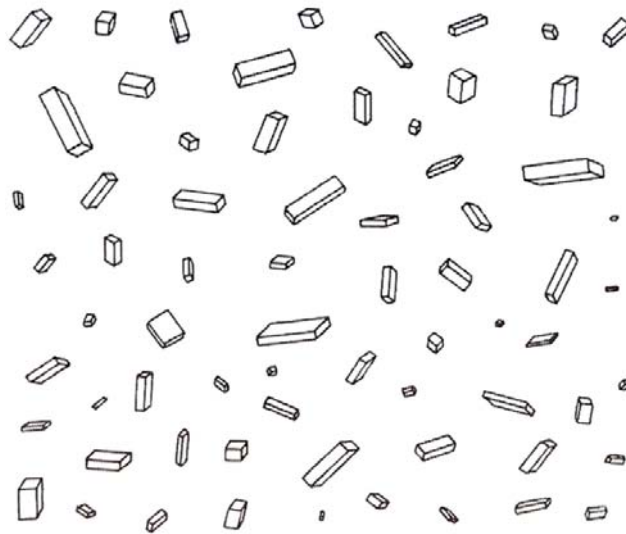
Kuva 18. Anataasin (1) ja rutiilin (2) rakenne /44/.

Titaanidioksidisuspensiot, joiden hiukkaskoko on $< 1 \mu\text{m}$, ovat partikkelien pysyvyydestä huolimatta alttiita agglomeroitumiselle /58/. Tämän on todettu johtuvan kokonsa nähden suuripinta-alaisten hiukkasten välisistä Londonin dispersiovoimista /38,58/. Titaanidioksidia valmistetaan ilmeniitistä (FeTiO_3) kloridi- ja sulfaattiprosessien avulla /44/. Jälkimmäisellä tuotantotavalla valmistettuna titaanidioksidi esiintyy anataasimuodossa, joka voidaan muuntaa rutiiliksi kuumentamalla materiaali lämpötilaan $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Lopputuotteen puhtaus prosessien jälkeen on yli 98 % ja eräs tyypillisimmistä titaanidioksidiin jäävistä epäpuhtauksista on kalsium /55,59/. Anataasin isoelektrinen piste saavutetaan pH-arvossa 6,0, kun taas rutiilille vastaava arvo on 6,7 /39/.

5 Mineraalilietteiden dispergointi

5.1 Dispergoinnin tarkoitus

Dispersiolla tarkoitetaan vähintään kahden toisiinsa liukenemattoman aineen seosta, jossa toinen aine on jakautunut tasaisesti ns. jatkuvaan faasiin eli dispersioväliaineeseen /29,60/. Pienimmillään dispergoituneet hiukkaset ovat tyypiltään kolloidisia (ei-sedimentoituvia) ja niiden koko vaihtelee välillä 0,001–1 μm /55,60/. Ideaalinen dispersio on makroskooppisesti tarkasteltuna erittäin stabiili systeemi, jonka yksittäiset partikkelit pysyvät hylkimisvoimiensa ansiosta erillään toisistaan (kuva 19) /45/.



Kuva 19. Yksittäisten partikkelien ja dispersioväliaineen muodostama ideaalinen dispersio /45/.

Märkäjauhatuksessa prosessoitavat mineraalilietteet ovat suuren kiintoainemääränsä vuoksi sakeita, jolloin hienoainehiukkasten väliset etäisyydet jäävät lyhyiksi /31,32,61/. Partikkelien sijaitessa lähellä toisiaan agglomeroitumista aiheuttavat van der Waals -voimat vaikuttavat merkittävästi hiukkasten liikkeisiin, minkä takia suspensioiden stabiiliteetti on yleensä huono. Flokkulaation vaikutus havaitaan jauhatustulosta tarkasteltaessa usein lisääntyneen viskositeetin aiheuttamana energiankulutuksen kasvuna sekä pidentyneenä jauhatusaikana, kun agglomeraatit vaimentavat lietteen ja jauhinväliaineen liikettä sekä suojaavat toisiaan

fragmentoitumiselta /2,7,62/. Suspensioiden stabilointi onkin mineraalituotannon kannattavuuden vuoksi välttämätöntä.

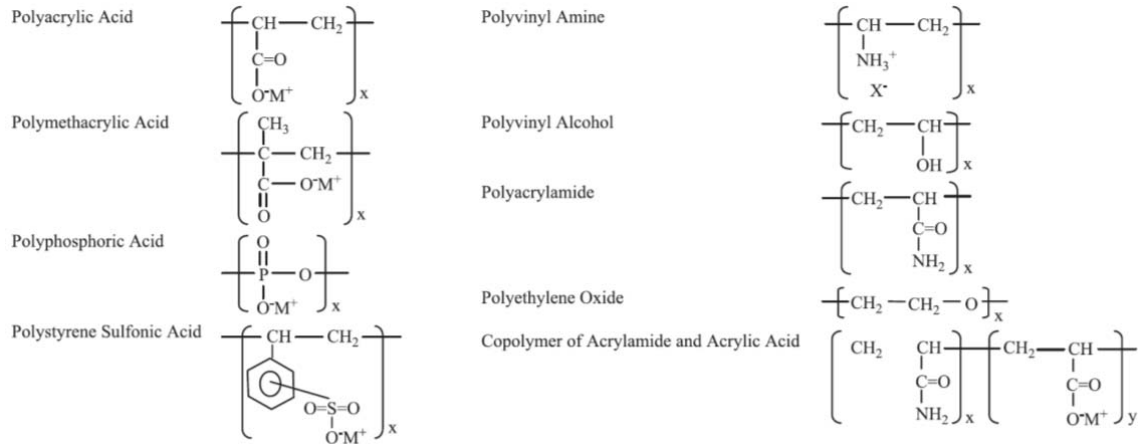
Hieno- ja ultrahienojauhatusessa energiatehokkuutta ja tuoteominaisuuksia pyritään parantamaan kemiallisten dispergointiaineiden avulla /2/. Kyseiset aineet ovat yleensä vesiliukoisia, makromolekyylisiä polymeerejä tai epäorgaanisia yhdisteitä, jotka lietteeseen sopivina annoksina lisättyinä nopeuttavat syötteen hienontumista sekä halutun tuotekoon saavuttamista /13,62,63/. Ei-newtonisten suspensioiden reologisten ominaisuuksien kannalta keskeisin käyttötarkoitus on myötörajan alentaminen tai, mahdollisuuksien mukaan, sen täydellinen poistaminen /13,64/. Dispersantit auttavat yhdessä lietteen virtauksessa syntyvien leikkausvoimien kanssa hallitsemaan hiukkastenvälisiä adheesiovoimia ja siten vähentämään hienontuneiden partikkelin agglomeroitumista sekä taipumusta kerrostua jauhinväliaineen tai jauhatustastian pintaan /3/. Kemiallisten apuaineiden käyttö on tärkeää myös luokittimen toiminnan kannalta, jotta lopputuote pystyttäisiin erottelemaan tätä karkeammista fraktioista /2/. Näin vältetään ylijauhautumisen aiheuttamalta hiukkaskokojakauman kasvulta samalla kun prosessin kokonaisenergiankulutus pienenee.

5.2 Dispergointiaineiden ominaisuudet ja käyttö

Märkäjauhatusessa tyypillisimmin käytettävät dispergointiaineet ovat vesiliukoisia orgaanisia polymeerejä /13,62/. Pinta-aktiivisista ominaisuuksistaan huolimatta dispersantit poikkeavat funktionaalisten ryhmiensä perusteella esimerkiksi tensideistä, sillä polymeroitumisen vuoksi yhdisteissä ei yleensä ole erillisiä hydrofobisia tai hydrofiilisiä alueita /45/. Dispergointiaineet myös vähentävät veden pintajännitystä surfaktantteja vähemmän.

Mineraalipintoja stabiloivat apuaineet ovat pääosin anionisesti varautuneita yhdisteitä, joiden molekyyliässä vaihtelee muutamasta sadasta muutama kymmeneen tuhansiin, tietyissä tapauksissa jopa sataan tuhanteen /13,45/. Orgaanisten dispersanttien lisäksi apuaineina käytetään rakenteeltaan yksinkertaisia epäorgaanisia yhdisteitä, kuten kalium- ja natriumhydroksidia (KOH ja NaOH) sekä natriumsilikaattia ja -trifosfaattia (Na_2SiO_3 ja $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) /13,63/. Epäorgaanisista valmisteista varsinkin natriumhydroksidia pidetään käyttökelpoisena yleisdispersanttina, joka soveltuu erityisesti oksidimineraalien stabilointiin /64/. Toimiakseen tehokkaasti NaOH-dispersantti vaatii kuitenkin alkalisen ympäristön

(pH > 10), mikä rajaa yhdisteen soveltuvuuden neutraalien ja happamien lietteiden ulkopuolelle /45/. Yleisimmät orgaaniset dispergointiaineet on esitetty kuvassa 20.



Kuva 20. Märkäjauhatuksessa käytettäviä dispergointiaineita /13/.

Useimmat negatiivisesti varautuneet apuainepolymeerit ovat rakenteiltaan karboksyylihappoja tai niiden suoloja /7,64/. Kyseiset hapot dissosioituvat vedessä karboksylaattianioneiksi, kun lietteen pH-arvo on 5 tai tätä enemmän /64/:

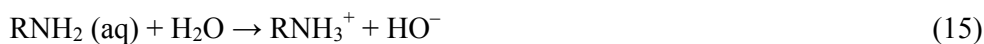


Karboksyyliiryhmien dissosioitumiseen perustuvat dispersantit deprotonoituvat hyvin heikosti (alhainen varaustiheys) happamissa olosuhteissa, minkä vuoksi ne soveltuvat ainoastaan neutraalien tai alkalisten lietteiden stabilointiin. Tämän lisäksi karboksyylihapot ovat herkkiä dispersioväliaineen (veden) kovuutta lisääville kationeille, kuten Ca^{2+} - ja Mg^{2+} -ioneille (vrt. luku 4.5.1). Yhdessä kyseisten kationien kanssa karboksylaattianionit muodostavat veteen liukenemattomia, varauksiltaan neutraaleja suoloja, jotka ovat dispergoivilta ominaisuuksiltaan tehottomia. Multivalentteja ioneja sisältävä liete sitoo runsaasti dispergointiainetta, mikä on otettava huomioon oikeaa annostusta määritettäessä.

Tyypillisimpiä karboksylaattirakenteisia, pigmenttisuspensioiden stabilointiin käytettäviä yhdisteitä ovat polyakryylihapon (PAA) suolat /45/. PAA-dispersantit ovat yleensä molekyyli­massoiltaan alhaisia (5000–20000 Da) akryylihapon (H₂C=CHCOOH) polymeeraatiotuotteita, jotka on neutraloitu ammonium- (NH₄OH) tai natriumhydroksidin avulla. Dispergointiin käytettävät muodot ovat siten joko ammonium- tai natriumpolyakrylaatteja. Edellä mainituista, karboksyylihapporakenteeseen liittyvistä epäkohdistaan huolimatta PAA-pohjaiset apuaineet ovat käyttökelpoisia valmisteita, sillä ne kestävät hyvin korkeita lämpötila- ja pH-arvoja sekä suuria leikkausvoimia. Lisäksi yhdisteet ovat helposti kopolymeroitavissa muiden vinyylirakenteisten monomeerien avulla, jolloin esimerkiksi molekyyli­massan muuntaminen on vaivatonta.

Happamissa jauhatusolosuhteissa polymeerirunkoiset karboksyylihapot voidaan usein korvata sulfonihapporakenteisilla (RSO₃H) dispersanteilla, jotka deprotonoituvat lietteen pH-arvon ollessa yli 2 /64/. Sulfonoitu polystyreeni tai lignosulfonihapon suola onkin usein polyakrylaatteja käyttökelpoisempi sekä annostelultaan suotuisampi vaihtoehto suspensioille, joiden pH on alhainen tai jotka ovat kovia runsaiden Ca²⁺- ja Mg²⁺-pitoisuuksiensa vuoksi. Ligniinistä paperinvalmistuksen yhteydessä tuotettavat lignosulfonaatit soveltuvat erityisesti hydrofobisille partikkeleille, mutta yhdisteet kestävät huonosti korkeita lämpötiloja, minkä lisäksi ne vaahtoavat helposti /45/. Lignosulfonaatit ovat kuitenkin edullisia valmistaa, mikä selittää niiden laajan käytön /64/. Yhdisteiden fenyyli­propani­yksikkö sisältää tyypillisesti 0,2–1,0 sulfiittiryhmää ja yksittäisen molekyylin massa vaihtelee muutamista tuhansista sataan tuhanteen. Vähän sulfiittiryhmiä sisältävät muodot ovat yleensä runsassulfiittisia tehokkaampia dispergointiaineita hydrofobisille materiaaleille, kuten hiilelle, mutta ne ovat samalla herkempiä leikkausvoimista aiheutuvalla pilkkoutumiselle.

Mineraaleille, joiden isoelektroninen piste on alhainen ja jotka säilyvät partikkelipinnaltaan anionisina alkalisilla ja heikosti happamilla pH-arvoilla, voidaan käyttää kationisia dispergointiaineita, kuten amiineja /64/:



Dispergointiin soveltuvat amiinit ovat tyypiltään joko primaarisia, sekundaarisia, tertiaarisia tai kvaternaarisia. Tyypillisimmät polymeerirakenteiset primaariset amiinit protonoituvat pH-arvon ollessa alle 10, kun taas vahvoina emäksinä tunnetut kvaternaariset muodot ionisoituvat kaikilla märkäjauhatuksessa käytettävillä pH-arvoilla. Kationiset apuaineet ovat yleensä huomattavasti anionisia yhdisteitä kalliimpia, mikä rajoittaa niiden käyttöä teollisuusmittakaavassa. Tämän lisäksi ne eivät ole tehokkuudeltaan anionisten dispersanttien veroisia, minkä vuoksi yhdisteitä käytetään yleensä ainoastaan muiden apuaineiden rinnalla /45/. Edellä mainituista syistä johtuen negatiivisesti varautuneet partikkelit pyritään dispergoimaan hydrofobisesti joko anionisten tai varauksettomien polymeerien avulla (vrt. luku 5.3.1) /64/. Tietyissä tapauksissa negatiivista pintavarausta voidaan myös heikentää lisäämällä suspensioon pieniä määriä kationista koagulanttia, kuten Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Al^{3+} - tai Fe^{3+} -ioneja, jotka helpottavat hydrofobista adsorptiota. Tällöin vaikeutena on kuitenkin löytää koagulanttiannos, joka neutraloisi syötteen varausta riittävästi, mutta ei toisaalta reagoisi lisättävien dispersanttien kanssa. Heikkovarauksisille partikkeleille sopivia ei-ionisia apuaineita ovat polyvinyylialkoholit, polyakryyliamidit sekä polyetylenioksidit.

Dispergointiaineiden yleiseen käyttöön liittyy sekä hyviä että ongelmallisia piirteitä. Kemiallisen stabiloinnin etuja ovat luvussa 5.1 mainittujen viskositeetin alentumisen, jauhautumisen tehostumisen sekä kerrostumisalttiuden vähenemisen lisäksi mahdollisuus kasvattaa lietteen kiintoainepitoisuutta. Esimerkiksi Greenwood *et al.* /23,62,65/ mukaan ultrahienojen kalkkikivilietteiden suurin käyttökelpoinen kiintoainemäärä on noin 80 % kokonaismassasta (60,1 % tilavuudesta), kun käytössä on oikea määrä syötemateriaalille sopivaa dispergointiainetta (ammoniumpolyakrylaatti Dispex A40 /66/). Vastaava tulos ilman dispersanttilisäystä on vain noin 50 % (20,4 % tilavuudesta). Saavutettu etu on lähinnä taloudellinen, sillä se lisää tuotannon kapasiteettia.

Kemiallisesti stabiloidun suspension valmistuksessa keskeisimpiin ongelmiin kuuluu sopivimman apuainetyypin ja -määrän löytäminen /13,45,62/. Tämä johtuu siitä, että valintaan vaikuttaa useita erilaisia muuttujia, kuten syötemateriaalin koostumus ja hiukkaskoko sekä lietteen pH /45/. Hallittu adsorptio edellyttää tietoja hienonnettavan materiaalin pintakemiasta, mm. pintavarauksesta, funktionaalisista ryhmistä sekä isoelektrisestä pisteestä. Koska dispergoitava pinta-ala lisääntyy jauhatuksen edetessä, myös dispersantin pitoisuutta lietteessä on nostettava. Liian suuri apuainelisäys ei kuitenkaan ole taloudellisesti järkevää, vaan se saattaa jopa ohentaa partikkelien sähköistä kaksoiskerrosta sekä kohottaa lietteen

viskositeettia, kun osa dispergointiaineesta jää partikkelipintaan adsorboitumisen sijaan dispersioväliaineeseen lisäten sen elektrolyyttipitoisuutta (vrt. luku 4.3). Tietyissä tapauksissa /23/ jauhinväliaineen pintaan saattaa myös muodostua mineraalikerrostumia. Useina pieninä annoksina suoritettua lisäyksen onkin todettu olevan stabiloivuudeltaan kerta-annosta tehokkaampi /13,23/. Gao ja Forssberg /13/ ovat tutkineet apuaineiden vaikutusta dolomiittilietteiden ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) hienontumiseen ja havainneet suotuisimman Dispex N40 -määrän (akryylikopolymeerin natriumsuola /66/) olevan 0,5 % syötteen kokonaismassasta. Vastaavasti Zheng *et al.* /67/ ovat saaneet käyttökelpoisimmaksi polyakryylihappo-annostukseksi 0,1 % kiintoainemassasta jauhaessaan ultrahienoja ($< 10 \mu\text{m}$) kalkkikivipartikkeleita.

Apuaineen valinnan ja annostuksen lisäksi kolmas dispersanttien käyttöön liittyvä ongelma on jauhettavan materiaalin kontaminoitumisriski /13,68/. Ilmiö on keskeinen niin märkä- kuin kuivajauhatuksessa. Kontaminoituminen voidaan kuitenkin välttää valitsemalla tai kehittämällä sopiva apuaine, jolla ei ole tuotteen käytön tai jatkokäsittelyn kannalta haitallisia vaikutuksia. Hyvän dispergointiaineen tulisi myös olla myrkytön ja luonnossa hajoava /13/.

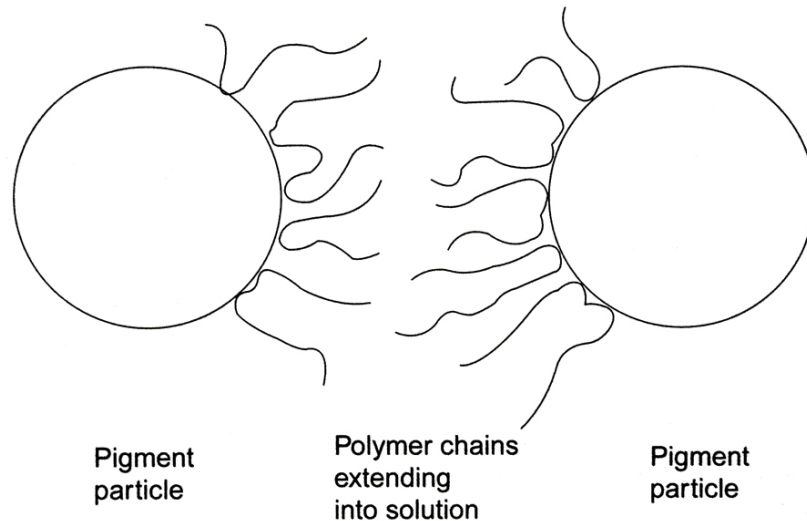
5.3 Dispergointimekanismit

Dispersanttien toiminta perustuu pääosin kahteen toisistaan poikkeavaan mekanismiin /45,64/. Yhdisteet voivat estää hiukkastenväliset vuorovaikutukset joko muodostamalla partikkeli-pinnoille steerisen esteen tai vahvistamalla niiden sähköistä kaksoiskerrosta. Tietyissä tapauksissa stabilointi voi myös pohjautua mainittujen menetelmien yhdistelmään. Märkäjauhatuksessa hyödynnettyjä dispergointimekanismeja ovat steerinen stabilointi, elektrostaattinen stabilointi sekä elektroteerinen stabilointi.

5.3.1 Steerinen stabilointi

Steerinen stabilointi on yleisin mineraalijauhatuksessa käytettävä kemiallinen dispergointimenetelmä /64/. Mekanismi perustuu steerisen esteen muodostumiseen, kun syötepartikkelien pinta suojataan ulospäin suuntautuvien polymeerien avulla (kuva 21) /45,64/. Stabiloitujen partikkelien lähestyessä toisiaan niitä peittävät dispersanttiketjut joutuvat entropisesti

epäsuotuisalla tavalla limittäin, mikä synnyttää osmoottisen paineen kaltaisen repulsion ja estää hiukkasia kerääntymästä yhteen /45,69/. Saavutettu pysyvyys riippuu apuainemolekyylien hiukkaspinnasta ulkonevien osien pituudesta sekä yhdisteiden kyvystä pysyä adsorboituneina /70/. Dispersioväliaineeseen ulottuvien ketjujen tulisi olla niin pitkiä, että ne suojaavat partikkelia säteellä, jossa van der Waals -voimat ovat merkittäviä. Rakenteensa mukaan polymeerit kiinnittyvät mineraalihiukkasten pintaan joko useasta kohdin pitkin ketjua heikoilla vuorovaikutuksilla tai ainoastaan ketjun päästä voimakkaalla vuorovaikutuksella /52/. Apuaineiden yhteensopivuus käytettyyn liuottimeen on myös tärkeää dispergoinnin onnistumisen kannalta /70/. Tähän ilmiöön vaikuttavat sekä dispersantin ja jatkuvan faasin tyyppi että lietteen lämpötila /52/.



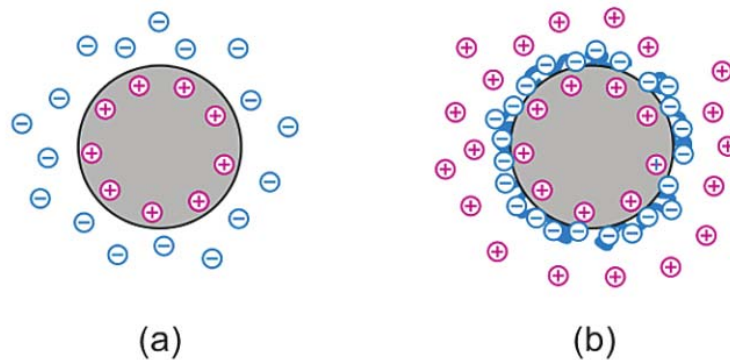
Kuva 21. Steerisesti stabiloituja mineraalipartikkeleita /45/.

Steerisen esteen muodostavat dispersantit voivat kiinnittyä partikkelipintaan neljän eri mekanismin avulla /64/. Mikäli stabiloitavien partikkelien tiedetään olevan kationisia tai anionisia, apuaineina käytetään esimerkiksi vastakkaisesti varautuneita polymeerejä, jotka adsorboituvat hiukkaspintaan elektrostaattisin voimin. Jos taas sekä mineraalipartikkelit että dispersanttimolekyylit ovat varaukseltaan samanmerkkisiä, kiinnittyminen voi tiettyjen yhdisteiden kohdalla tapahtua hydrofobisesti, kun polymeerin hiilivetyrunko joutuu läheiseen vuorovaikutukseen partikkelipinnan kanssa. Vetysitoutuminen on puolestaan tyypillinen adsorptiomekanismi neutraaleille hiukkasille sekä ionisoitumattomille apuaineille. Syöte-

materiaalin sisältäessä metalliatomeja dispersantit voivat kiinnittyä myös kelaation vaikutuksesta. Esimerkiksi polyakrylaattien karboksylaattiryhmät voivat adsorboitua kaoliniitin sisältämään alumiiniin kyseisellä mekanismilla /71/. Edellä mainituista menetelmistä elektrostaattinen sitoutuminen on yleisin adsorptiomekanismi erityisesti teollisuusmittakaavassa, sillä sen hallinta on muita menetelmiä vaivattomampaa /64/. Tämän lisäksi hydrofobista sitoutumista käytetään usein. Hyviä steerisesti stabiiloivia dispergointiaineita ovat mm. polyvinyylialkoholit sekä erilaiset tärkkelykset /45/.

5.3.2 Elektrostaattinen stabiointi

Elektrostaattisessa stabioinnissa heikosti varautuneet partikkelipinnat muutetaan voimakkaasti toisiaan hylkiviksi /45,72/. Tämä tapahtuu kiinnittämällä hiukkasiin vastakkaisesti varautuneita elektrolyyttejä tai polyelektrolyyttejä, jotka vetävät puoleensa dispersioväliaineeseen liuenneita vastaioneja. Kyseiset ionit muodostavat partikkelien ympärille alkuperäistä vahvemman sähköisen kaksoiskerroksen (vrt. luku 4.3), joka estää agglomeroitumisen (kuva 22). Mitä paksumpi vastaionien muodostama kerros on, sitä stabiilimmasta suspensiosta on kyse.



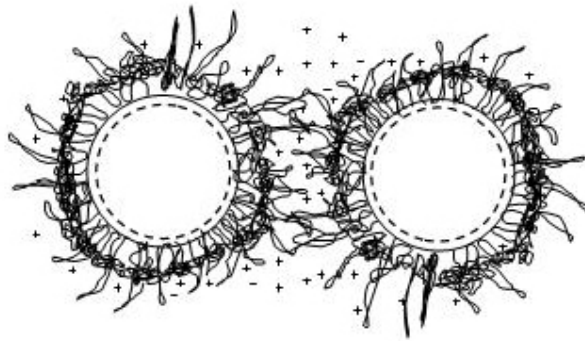
Kuva 22. Stabiiloimaton (a) ja elektrostaattisesti stabioitu mineraalipartikkeli (b) /72/.

Mikäli lietteeseen lisätty elektrolyytti- tai polyelektrolyyttiannos on määrältään vähäinen, apuaineet adsorboituvat voimakkaasti vastakkaismerkkiseen partikkelipintaan neutraloiden tämän varauksen /72/. Dispersanttipitoisuutta nostettaessa yhdisteet jatkavat yhä

sitoutumistaan, jolloin hiukkanen stabiloituu ja sen varaus muuttuu stabiloimattomaan tilaan verrattuna käänteiseksi. Toimiakseen tehokkaasti käytettävällä dispergointiaineella tulee olla suuri varaustiheys /45/. Käyttökelpoisia vaihtoehtoja ovat siten mm. polyfosfaattien sekä polyakryylihapojen suolat. Vaikka elektrostaattinen stabilointi on yleisin dispergointimenetelmä esimerkiksi paperinvalmistuksessa, sen ongelma steeriseen stabilointiin verrattuna on menetelmän herkkyyden lietteen elektrolyyttipitoisuuden vaihteluille /45,73/.

5.3.3 Elektroteerinen stabilointi

Elektroteerinen stabilointi on nimensä mukaisesti sekä steeriseen että elektrostaattiseen stabilointiin perustuva dispergointimenetelmä /69/. Kahden kyseisellä tavalla stabiloidun partikkelin lähestyessä toisiaan dispersanttien muodostama steerinen este sekä elektrostaattinen repulsio suojaavat niitä agglomeroitumiselta (kuva 23) /52/. Prosessissa hyödynnettäviä yhdisteitä ovat erilaiset polymeerit, joilla on suuri pintavaraus. Tällaisia apuaineita ovat mm. polyakrylaatit sekä karboksimeetyyliselluloosa (CMC) /45,69/.



Kuva 23. Elektroteerisesti stabiloituja mineraalipartikkeleita /52/.

5.4 Dispergoitumisen määrittäminen

Mineraalilietteiden stabiliteetin sekä reologisten ominaisuuksien tutkimukseen on kehitetty useita menetelmiä, jotka voivat olla joko kiinteä osa jauhatusprosessia (online-menetelmät) tai tuotannosta erillinen tapahtumasarja (offline-menetelmät) /13/. Kyseiset analyysit perustuvat yleensä joko jauhettavien hiukkasten välisten hylkimisvoimien (zeta-potentiaali) mittaamiseen

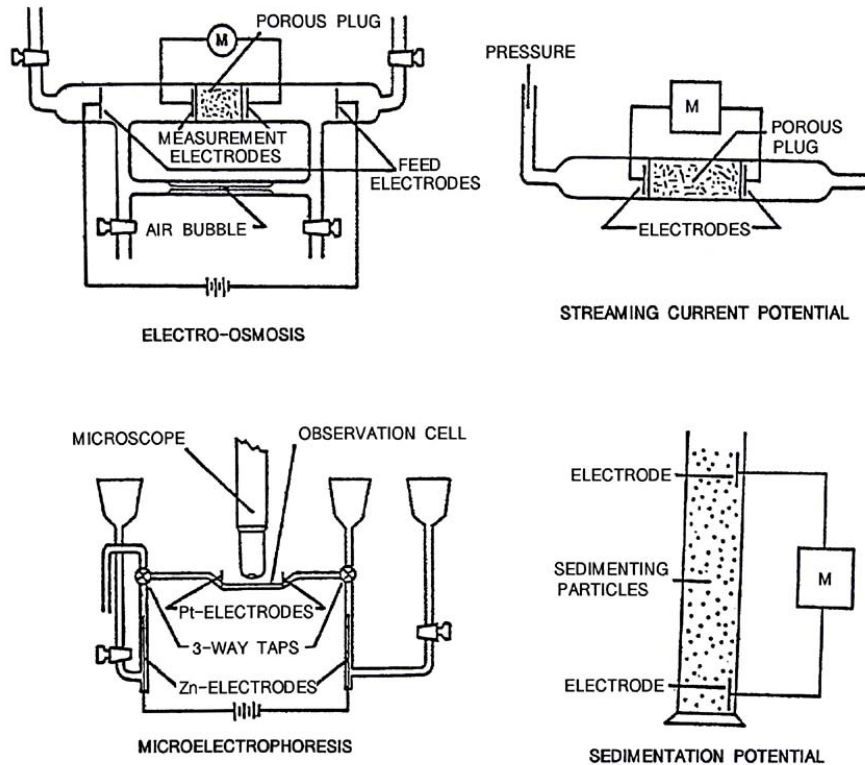
tai suspension virtaavuuden (viskositeetti) määrittämiseen /13,44,74/. Hienontumisen etenemistä ja dispersion pysyvyyttä voidaan tarkkailla myös hiukkaskokoanalysointilaitteiden avulla, jotka toimivat joko eräkäyttöisesti tai jatkuvatoimisesti /75/. Tiettyjen laitteiden kohdalla zeta-potentiaalimittaus on mahdollista suorittaa hiukkaskokoanalyysin yhteydessä /76/.

5.4.1 Zeta-potentiaali

Lietteen zeta-potentiaalimittaus on tyypillisin tapa selvittää suspendoituneiden partikkelien pintavaraus sekä niitä ympäröivän sähköisen kaksoiskerroksen ominaisuudet (vrt. luvut 4.3 ja 4.4) /44/. Kyseinen suure määritellään laskennallisesti Helmholtz-Smoluchowskin yhtälön avulla, joka on muotoa:

$$\zeta = \frac{\eta v_E}{\epsilon_r \epsilon_0 E}, \quad (16)$$

missä η on suspension viskositeettikerroin (Pas), v_E elektrokineettinen liikkuvuus, ϵ_r dielektrinen vakio, ϵ_0 tyhjiön permittiivisyys (F/m) ja E sähkökentän voimakkuus (V/m). Zeta-potentiaalimittauksissa tarvittavien muuttujien arvot saadaan kokeellisesti hyödyntämällä elektrokineettisistä tai elektroakustisista mittauksista kerättyjä tietoja. Elektrokineettisiin ilmiöihin perustuvia menetelmiä ovat mm. mikroelektroforeesi, elektroosmoosi sekä virtaus- ja sedimentaatiopotentiaalimittaus (kuva 24). Yleisimmin käytetyssä mikroelektroforeesissa suspensioon muodostetaan potentiaaliero kahden vastakkaisesti varautuneen elektrodin, katodin ja anodin, avulla, mikä aiheuttaa varautuneiden partikkelien liikkeen lietteen sisällä /29,44,77/. Syntynyt sähkökenttä kohdistaa hiukkasiin elektrostaattisen voiman, joka ohjaa niitä vastakkaisesti varautunutta elektrodia kohti. Hiukkasten liike havaitaan mikroskopisesti, jolloin kulkeutumismisnopeudesta voidaan määrittää zeta-potentiaalimittaus /44/.



Kuva 24. Zeta-potentiaalin määrittämenetelmiä /44/.

Elektro-osmoosi on hieman mikroeletroforeesia muistuttava mittausmenetelmä, joka perustuu tutkittavan nesteen kokonaisvirtaukseen varatun kapillaarin läpi /44,77/. Esimerkiksi silikakapillaaria käytettäessä sen pinnan negatiivisesti varautuneet SiO^- -ryhmät vetävät puoleensa lietteen kationisia partikkeleita, jolloin kyseiset hiukkaset asettuvat pysyväksi Sternin kerrokseksi kapillaarin läheisyyteen /77/. Sternin kerroksen ulkopuolelle syntyy puolestaan vapaista ioneista koostuva diffuusiokerros. Kun katodin ja anodin välille kytketään jännite, diffuusiokerros alkaa liikkua katodia kohti muodostaen elektro-osmoottisen virtauksen. Tällöin ulomman Helmholtzin kerroksen ja jatkuvan faasin välillä vallitsee zeta-potentiaali, joka voidaan mitata.

Sedimentaatiopotentiaalimittaus (ns. Dorn-efekti) on elektroforeesiin verrattuna käänteinen menetelmä, jossa dispergoituneiden partikkelien annetaan laskeutua painovoima- tai akustisen kentän vaikutuksesta /44/. Viskoosin nesteen suhteen tapahtuva liike häiritsee lietehiukkasten sähköistä kaksoiskerrosta, jolloin niihin indusoitua sedimentaatiopotentiaali voidaan havaita. Virtauspotentiaalimäärittäminen on vastaavasti elektro-osmoosin kaltainen menetelmä, jossa

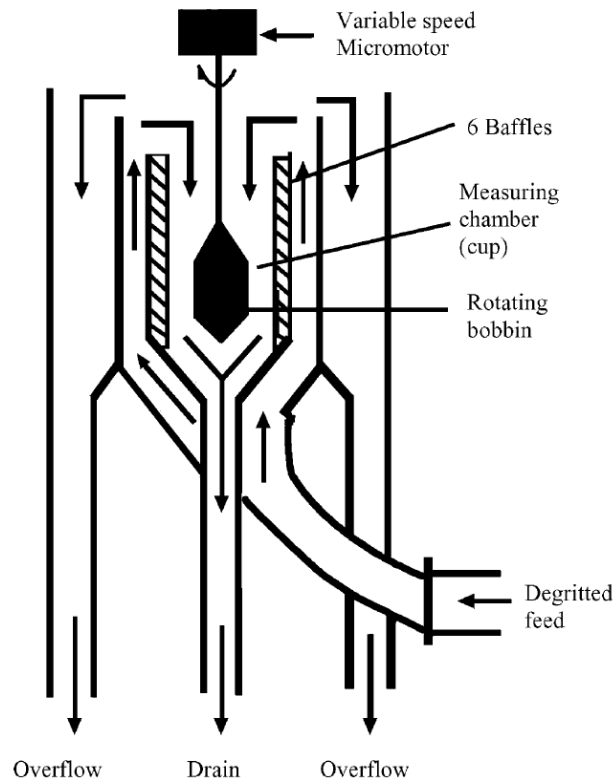
suspension virtaus varautuneen kapillaarin tai huokoisen materiaalin läpi tapahtuu tästä poiketen painegradientin avulla. Syntyvä sähkökenttä aiheuttaa potentiaalieron, jonka mittaamiseen käytetään elektrodeja.

5.4.2 Viskositeetti

Selvitettäessä suspensioiden reologista luonnetta pyritään usein määrittämään leikkausjännityksen ja -nopeuden välinen, joskus ajan funktiona vaihteleva, riippuvuus, joka johtuu mm. hiukkasten välisistä veto- ja hylkimisvoimista /13/. Mineraalien märkäjauhatuksessa tämä voidaan toteuttaa visko- tai reometrin avulla tehtävillä mittauksilla. Tutkittaessa newtonisesti käyttäytyviä, kiintoainepitoisuudeltaan laimeita vesipohjaisia lietteitä laitteiden käyttö on yleensä helppoa, sillä määrittystä edeltävä kalibrointi on mahdollista suorittaa viskositeetiltaan tunnettujen nesteiden avulla /22/. Ei-newtonisten, sakeiden lietteiden kohdalla viskositeetin mittaaminen on sen sijaan työlästä, sillä oikeiden tulosten saaminen edellyttää yleensä monimutkaisia laskennallisia toimenpiteitä. Tietyissä tapauksissa luotettavien viskositeetti-arvojen selvittäminen ei ole matemaattisesti mahdollista. Tämän sekä lietteen reologiaan vaikuttavien lukuisten muuttujien vuoksi kyseisiä mittauksia hyödynnetään vain harvoin teollisuusmittakaavassa /5,6,13,74/.

Kaupallisesti saatavilla olevat, lietesovelluksissa käytettävät visko- ja reometrit voidaan luokitella pääosin kolmeen perustyyppiin /13,22/. Kyseisistä laitteista yleisimpiä ovat pyörivään sekoittimeen perustuvat analysaattorit, jotka koostaan tai tutkittavan materiaalin virtausominaisuuksista riippuen ovat käyttökelpoisia leikkausnopeusalueella 10^{-6} – 10^3 s⁻¹ /22/. Laitteet mittaavat lietteen sekoittamiseen tarvittavan vääntömomentin (leikkausjännityksen) halutulla leikkausnopeudella, jolloin viskositeettikerroin voidaan määrittää. Shi ja Napier-Munn /74/ ovat tutkineet edellä kuvatulla tavalla toimivan Debex-viskometrin soveltuvuutta mineraaliteollisuuden tarpeisiin (kuva 25). Laite rakentuu mikromoottorikäyttöisestä kelasta, joka sijaitsee suurikokoisessa mittauskammiossa. Analysoitavat näytteet otetaan prosessilietteestä jatkuvatoimisesti ja ohjataan mittauskammioon kautta takaisin kierto. Tutkimuksen mukaan Debex-viskometri on suunniteltu ja soveltuu erityisesti sedimentoituvaa ainesta (mm. kupari-, lyijy- ja sinkkiyhdisteitä) sisältävien, epästabiilien suspensioiden mittaamiseen online-sovelluksissa /13,74/. Laitteen heikkoutena pidetään kelan ja

jauhatuskammion välisestä etäisyydestä aiheutuvia turbulenttivirtauksia, jotka tulee huomioida laskennallisesti.



Kuva 25. Debex-viskometrin rakenne /74/.

Muita ei-newtonisten lietteiden reologiseen mittaukseen soveltuvia analysaattoreita ovat suurilla, kiinteäarvoisilla leikkausnopeuksilla toimivat kapillaariviskometrit sekä pallomaisen anturin värähtelyyn perustuvat viskometrit /13/. Kapillaariviskometrit ovat herkkiä alhaiselle viskositeetille ja niitä voidaan käyttää ajasta riippuvien virtausominaisuuksien, kuten tiksotropian, havaitsemiseen. Anturin värähtelyyn perustuvat viskometrit toimivat sen sijaan muuttuvilla leikkausnopeuksilla, jotka riippuvat leikkausaallon etenemisnopeudesta lietteessä. Kyseiset laitteet ovat epäherkkiä turbulenttisille virtauksille, minkä lisäksi niitä varten on kehitetty tehokkaita lietteenkuljetusjärjestelmiä, jotka estävät kiintoaineen sedimentoitumisen (esim. Nametre-viskometri) /13,78/.

Kaupallisten analysaattorien lisäksi suspensioiden virtausominaisuuksista voidaan saada suuntaa-antavia arvioita tarkkailemalla käytössä olevan jauhinlaitteiston sekoittimen vääntömomentin suuruutta hienonnuksen aikana /13/. Zheng *et al.* /67,79/ ovat tutkineet helmimylllyn vääntömomentin riippuvuutta jauhatusajasta ja viskositeetista prosessoimalla korkean puhtausasteen (96 %) kalkkikivilietteitä.

5.4.3 Hiukkaskoko

Hiukkaskokoanalyysin avulla saadaan tietoa partikkelien hienontumisesta sekä rajoitetussa määrin dispersioiden stabiliteetista. Hiukkaskokojakauman ja keskimääräisen hiukkaskoon määrittämiseen voidaan nykyisin käyttää useita kaupallisia menetelmiä, jotka saattavat olla joko kiinteä osa jauhatusprosessia tai tuotannosta erillinen tapahtumasarja /75/. Sovelluksesta riippuen laitteita hyödynnetään kuivajauheiden tai nesteeseen liettyneiden partikkelien analysointiin, jolloin tukittavan kokoalueen suuruus vaihtelee tyypillisesti kapeasta alueesta (0,1–1 μm) laajaan alueeseen (5–100000 μm). Käyttökelpoisimman menetelmän valintaa ohjailevia tekijöitä ovat mm. tutkittavan näytteen määrä, näytteenottotiheys, prosessin automaatioaste sekä analysaattorin ja lisävarusteiden, kuten näytteenkäsittelyyn tarvittavien välineiden, hinta.

Tyypillisimpiä hiukkaskoon määrittämisessä käytettäviä metodeja ovat seulonta, laserdiffraktio, painovoimasedimentaatio sekä mikroskopiset menetelmät. Seulonta on yhä käytössä olevista sovelluksista vanhin sekä laajimmalle levinnyt ja sitä hyödynnetään erityisesti partikkelikooltaan heterogeenisten jauheiden tutkimiseen. Menetelmän etuja ovat käytön helppous, alhaiset laitekustannukset, luotettava toiminta sekä monimutkaisen esikäsittelytarpeen puuttuminen. Toimintatapansa vuoksi seulonta ei kuitenkaan sovellu käytettäväksi ultrahienojauhatuksessa, sillä alhaisin eroteltavissa oleva partikkelikoko on yleensä vain noin 20 μm . Kyseisessä kokoluokassa partikkelien hitauteen ja painoon liittyvät voimat ovat attraktiivisia van der Waals- sekä repulsiivisia elektrostaattisia vuorovaikutuksia suurempia (vrt. luku 4.2), mikä rajaa menetelmän dispergointitutkimusten ulkopuolelle.

Laserdiffraktiotekniikat perustuvat nimensä mukaisesti koherentin valon siroamiseen tutkittavilta partikkelipinnoilta. Laitteistot rakentuvat tyypillisesti matalatehoisesta Helium–Neon -laserlähteestä (aallonpituus 632 nm), näytekenosta, sironnutta valoa taittavasta

optisesta yksiköstä sekä detektorijärjestelmästä /75,80/. Mikäli analysoitavat partikkelit ovat nestefaasissa, näyteenkoon tuleva liete pyritään pitämään dispergoituneena ultraäänilähteen tai sekoittimen avulla. Knoon kuuluvan pumppausjärjestelmän tehtävänä on puolestaan huolehtia suspension virtauksesta /75/. Laitteistojen käyttämistä optisista malleista (Mie- ja Fraunhofer -teoriat) riippuen tutkittavat hiukkaset voivat olla kooltaan 0,04–8000 µm. Laserdiffraktion hyviä puolia ovat mm. lyhyt analyysi-aika, näytteenvalmistuksen helppous, vähäinen käyttäjältä vaadittava ammattitaito sekä online- ja offline -sovellusten mahdollisuus. Dispergoinnin tutkimisen kannalta keskeinen haittapuoli on sen sijaan laitteiden kykenemättömyys erottaa toisistaan stabiilia ja agglomeroitunutta suspensiota. Ongelmia saattavat myös aiheuttaa mittausvirheet, mikäli tutkittavat hiukkaset eivät ole muodoltaan pallomaisia tai jos sironnut valo siroaa edelleen kohdatessaan uusia partikkeleita.

Painovoimasedimentaatio on yleinen teollisuus- ja laboratoriokäytössä oleva lietepartikkelien koon tutkimiseen tarkoitettu menetelmä. Mittaukset perustuvat hiukkasten laskeutumisenopeuden määrittämiseen, kun nämä kulkeutuvat painovoiman vaikutuksesta alaspäin nesteen aiheuttamaa nostetta vastaan. Sedimentaationopeus, josta saadaan selville partikkelikoko, määritellään Stokesin yhtälön avulla, joka on muotoa /75/:

$$v = \frac{d^2(\rho_P - \rho_L)g}{18\eta_L}, \quad (17)$$

missä d on hiukkaskoko (m), ρ_P ja ρ_L partikkelien ja nesteen tiheydet (kg/m^3), g painovoiman aiheuttama kiihtyvyys (m/s^2) ja η_L nesteen viskositeettikerroin (Pas). Sedimentaation havaitsemiseen käytetään joko röntgensäteiden absorboitumiseen tai näkyvän valon sirontaan perustuvaa mittausta, jossa näytteen läpi kulkeneen säteilyn intensiteettiä verrataan säteilylähteen intensiteetin suuruuteen. Koska laskeutumisaika kasvaa partikkelikoon pienenytessä, osalla kaupallisesti saatavilla olevilla laitteilla analyysi-aikaa voidaan lyhentää sentrifugoinnin avulla. Tämä on erityisen tärkeää tutkittaessa hyvin hienojakoisia lietteitä, sillä lämpöliikkeen aiheuttama Brownin liike heikentää hiukkasten laskeutumista merkittävästi, kun niiden koko on $< 1 \mu\text{m}$ /55,75/. Mittauksen luotettavuuden kannalta on myös tärkeää, että kiintoainepartikkelit ovat tiheydeltään samanlaisia. Tällöin laskeutumisenopeus riippuu vain niiden koosta. Lisäksi hiukkasten agglomeroituminen hidastaa

laskeutumista, minkä vuoksi lietteet on tarvittaessa dispergoitava ennen analysointia. Yksinkertaisimmillaan tämä tapahtuu siten, että suspension pH-arvo säädetään poikkeamaan isoelektrisestä pisteestä vähintään kolmen pH-yksikön verran /75/. Stabiliateetin parantamiseen voidaan myös käyttää kemiallisia dispergointiaineita. Molekyyli­massaltaan alhaiset (5000–10000 Da) dispersantit soveltuvat painovoimasedimentaatiomittauksiin parhaiten, sillä ne vaikuttavat vain vähän lietteen viskositeettiin.

Mikroskopiaan perustuvat mittaustekniikat mahdollistavat hiukkaskoon määrittämisen visuaalisesti /1,75/. Edellä esitettyihin menetelmiin verrattuna mikroskopian merkittävä etu on se, että sen avulla saadaan hiukkaskoon lisäksi tietoa partikkelien muodosta. Sovelluksesta riippuen mikroskoopeilla voidaan tutkia paitsi dispergoituneita lietteitä, myös agglomeroituneita partikkeleita. Käytettävät laitteet ovat rakenteeltaan joko yksinkertaisia valomikroskoopeja tai näitä monimutkaisempia pyyhkäisy­elektronimikroskoopeja (engl. scanning electron microscopes, SEM) ja läpäisy­elektronimikroskoopeja (engl. transmission electron microscopes, TEM). Optiset mikroskoopit ovat hankintahinnaltaan edullisempia ja helpompia käyttää kuin elektronimikroskoopit, mutta niiden hyödyntämistä rajoittaa erottelukyky sekä syvä­terävyysalueen kapeus /75/. Tämän vuoksi kyseiset laitteet ovat soveliaita ainoastaan partikkeleille, joiden koko on $> 1 \mu\text{m}$. Tarkkuudeltaan paremmat SEM- ja TEM -laitteistot soveltuvat vastaavasti hiukkaskokoalueille $0,1\text{--}1000 \mu\text{m}$ ja $0,01\text{--}10 \mu\text{m}$.

Pyyhkäisy­elektronimikroskooppia käytettäessä tutkittavaan materiaaliin kohdistetaan elektronisuihku, jolloin kuva muodostetaan takaisin sironneiden tai kohteesta irronneiden ns. sekundaarielektronien avulla /1,77/. Näytteen esikäsittelyssä kohde päällystetään alipaineessa sähköä johtavalla aineella, kuten kullalla tai hiilellä /75,77/. Läpivalaisuelektronimikroskoopissa elektronisuihku puolestaan ohjataan sopivan leveänä vyöhykkeenä ohuen kohteen pintaan, jonka läpäisseet elektronit muodostavat kuvan fluoresoivalle levyllä /77/. Esikäsittely tapahtuu tekemällä näytteestä jäljennös tai ns. ohuthie /1/. Jäljennös valmistetaan höyry­stämällä alkuperäisen näytteen pinnalle hiiltä, joka liuotetaan pois ennen analysointia.

6 Yhteenveto

Jauhatus on mineraalien hienontamisen energiaa kuluttavin loppuvaihe, jossa raekooltaan $10\text{--}25 \text{ mm}$ syöte muokataan vastaamaan tuotteen käytön kannalta tavoiteltavaa hiukkas-

kokojakaumaa, ominaispinta-alaa tai puhtaaksijauhatusta. Työstettävistä raaka-aineista ja saatavilla olevista laitteistoista riippuen jauhatusta voi tapahtua joko märkänä tai kuivana, mutta mikro- ja nanopartikkelituotannossa märkäjauhatusta on yleensä kuivajauhatusta taloudellisempi vaihtoehto. Hieno- ja ultrahienojauhatuksessa käytetään erityisesti kyseisiin sovelluksiin suunniteltuja erikoismyllyjä, kuten kuula-, helmi- ja planeettamyllyjä.

Lietteen reologian tunteminen on välttämätöntä märkäjauhatuksen onnistumisen kannalta. Sakeat mineraalisuspensiot ovat yleensä ei-newtonisia fluideja, joiden virtausominaisuuksia sääteleviä tekijöitä ovat mm. hiukkaskokojakauma, kiintoaineen määrä, lämpötila, pH, leikkausnopeus sekä partikkelien väliset veto- ja hylkimisvoimat. Vaikka yksittäisten muuttujien vaikutukset lietteen reologiaan voidaan todeta laboratorio-oloissa melko luotettavasti, kyseiset tekijät ovat teollisuudessa usein huonosti tunnettuja moniselitteisten vuorovaikutusmekanismiensä takia. Virtauksen mallintamista vaikeuttaa myös useimpien myllyjen suljettu rakenne sekä lietesuspension leikkausnopeuden ja viskositeetin vaihtelut jauhatustilan eri osissa.

Hiukkasten väliset vetovoimat ovat energiatehokkuuden sekä jauhatustuloksen kannalta merkittävä ongelma ultrahienojauhatuksessa. Kun tuotetaan nanopartikkeleita, joiden keskimääräinen koko on $< 1 \mu\text{m}$, syötemateriaalissa tapahtuu jauhautumisen ohella van der Waals -voimista johtuvaa agglomeroitumista. Kyseiset voimat perustuvat partikkelien positiivisten ja negatiivisten kohtioiden väliseen attraktioon ja ne voidaan luokitella pysyvien dipolien välisiin vuorovaikutuksiin (Keesom-voima), indusoituvien dipolien välisiin vuorovaikutuksiin (Londonin dispersiovoima) sekä pysyvän ja indusoituvan dipolin välisiin vuorovaikutuksiin (Debye-voima). Nestefaasissa flokkien muodostuminen on kuitenkin reversiibeli prosessi, jossa agglomeraatin pysyvyys riippuu sen lujuuden lisäksi leikkausvoimien suuruudesta. Flokkien syntymistä rajoittaa myös nesteen vastaionien partikkelipinnoille muodostama sähköinen kaksoiskerros. Mikäli kahden vastaavalla tavalla varautuneen hiukkasen kaksoiskerrokset joutuvat vuorovaikutukseen keskenään, vastaionipitoisuuden kasvu saa aikaan osmoottisen paineen, joka synnyttää repulsion. Hylkimisvoimien suuruutta kuvataan ns. zeta-potentiaalilla, jolla tarkoitetaan ulomman Helmholtzin kerroksen ja jatkuvan faasin välistä potentiaaliero. Veto- ja hylkimisvoimien kokonaisvaikutusta lietteen stabiliteettiin mallinnetaan puolestaan DLVO-teorian avulla.

Dispersiolla tarkoitetaan vähintään kahden toisiinsa liukenemattoman aineen seosta, jossa toinen aine on jakautunut tasaisesti ns. dispersioväliaineeseen. Ideaalinen dispersio on makroskooppisesti tarkasteltuna erittäin stabiili systeemi, jonka yksittäiset partikkelit pysyvät hylkimisvoimiensa ansiosta erillään toisistaan. Hieno- ja ultrahienojauhatuksessa dispergoitumista pyritään edistämään kemiallisten apuaineiden avulla. Kyseiset valmisteet ovat yleensä vesiliukoisia, makromolekyyllisiä polymeerejä tai epäorgaanisia yhdisteitä, jotka lietteeseen sopivina annoksina lisättyinä nopeuttavat syötteen hienontumista ja alentavat einewtonisten suspensioiden myötörajaa. Dispergointimekanismeja ovat steerinen stabilointi, elektrostaattinen stabilointi sekä elektrosteerinen stabilointi. Useimmat negatiivisesti varautuneet apuainepolymeerit ovat rakenteeltaan karboksyylihappoja tai niiden suoloja, mutta happamissa jauhatusolosuhteissa karboksyyliiryhmiä sisältävät yhdisteet voidaan korvata helpommin deprotonoituvilla sulfonihapoilla. Muita dispersantteja ovat esimerkiksi polymeerirakenteiset amiinit ja alkoholit sekä yksinkertaiset epäorgaaniset yhdisteet, kuten NaOH ja Na_2SiO_3 . Apuaineiden käytössä huomioitavia tekijöitä ovat syötelle sopivimman dispersanttityypin ja -määrän valinta sekä jauhettavan materiaalin kontaminoitumisriski.

Mineraalilietteiden stabiliteetin sekä reologisten ominaisuuksien tutkimukseen on kehitetty useita menetelmiä, jotka voivat olla kiinteä osa jauhatusprosessia tai tuotannosta erillinen tapahtumasarja. Kyseiset analyysit perustuvat yleensä joko suspension zeta-potentiaalın tai viskositeetin määrittämiseen. Elektrokineettisiin ilmiöihin pohjautuvia zeta-potentiaalın mittausmenetelmiä ovat mm. mikroelektroforeesi, elektro-osmoosi sekä virtaus- ja sedimentaatiopotentiaalimittaus. Lietteen virtausominaisuuksien tutkimiseen käytetään puolestaan visko- tai reometrejä. Hienontumisen etenemistä ja dispersion pysyvyyttä voidaan tarkkailla myös käyttämällä hiukkaskokoanalysaattoreja, jotka toimivat joko eräkäyttöisesti tai jatkuvatoimisesti. Tyypillisimpiä mikro- ja nanopartikkeleille soveltuvia metodeja ovat laserdiffraktio, painovoimasedimentaatio sekä mikroskopiset menetelmät. Tiettyjen laitteiden kohdalla zeta-potentiaalimittaus on mahdollista suorittaa hiukkaskokoanalyysin yhteydessä.

7 Kokeellinen osa

7.1 Yleiset lähtökohdat

Tutkimuksissa määritettiin kolmen ominaisuuksiltaan erilaisen mineraalilietteen, kalsiumkarbonaatin, titaanidioksidin ja talkin, zeta-potentiaali ja viskositeetti, minkä lisäksi selvitettiin suspensioihin pieninä pitoisuuksina lisättyjen, lähinnä polyakrylaattityyppisten, dispergointiaineiden vaikutusta kyseisiin muuttujiin. Työn tavoitteena oli myös tutkia Raman-mikroskoopin soveltuvuutta apuaineiden jakauman havaitsemiseen lietteissä ns. kuvantamismenetelmän avulla. Mineraalien alkuainekoostumuksen tarkasteluun käytettiin pyyhkäisyelektronimikroskooppia ja EDX-detektoria. Partikkelien kokojakauma selvitettiin laserdiffraktioon perustuvan hiukkaskokoanalyysointilaitteen avulla.

Kalsiumkarbonaatin (toimittaja Talvivaaran Kaivososakeyhtiö Oyj) ja talkin (valmistaja IMI Fabi S.p.A.) hienojauhuksesta tutkimusten kannalta soveliaaseen hiukkaskokoon vastasi Oulun yliopiston kuitu- ja partikkelitekniikan laboratorio. Mineraalien hienontaminen tapahtui märkäjauhatuksena ilman apuainelisäyksiä käyttämällä kuula- ja helmimyllyä. Titaanidioksidin (Sachtleben rutile, valmistaja Sachtleben Pigments Oy) hienojakoisuuden ansiosta erillistä jauhatusvaihetta ei kyseisen materiaalin kohdalla tarvittu, vaan toimitetusta jauheesta valmistettiin veteen liettämällä tarkoitukseen sopiva suspensio. Kemira Oyj:n tuottamat natrium- ja ammoniumpolyakrylaattipohjaiset dispergointiaineet saatiin tutkimuksia varten valmiina kolloidisina liuoksina. Zeta-potentiaali- ja viskositeettimittauksissa vertailuaineena käytettiin myös Oulun yliopistolta toimitettua etyleeniglykolia.

7.2 Mineraalien kuiva-aineen gravimetrinen määrittäminen

7.2.1 Kalsiumkarbonaatti

Työ aloitettiin selvittämällä toimitetun kalsiittilietteen kuiva-ainepitoisuus. Tätä varten punnittiin kahteen taarattuun 50 mL:n dekantterilasiin 3 g kalkkikivisuspensiota (vaaka Mettler Toledo AB104). Näytteiden punnitustulokset on esitetty taulukossa 1. Ennen taarausta keitinlaseja pidettiin kahden tunnin ajan lämpötilassa 105 °C (uuni Memmert UM 300) ja sen jälkeen vielä puoli tuntia eksikaattorissa. Lietettä sisältäneitä dekantterilaseja säilytettiin uunissa yön yli, jonka jälkeen niitä jäähdytettiin eksikaattorissa vielä 30 minuutin ajan.

Lietemäisten ja kuivattujen näytteiden massojen perusteella voitiin laskea suspension kuiva-ainepitoisuus (%) ja määritysten keskiarvoksi saatiin 28,1 %. Kuiva-ainepitoisuudet on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Kuivaamattomien ja uunissa kuivattujen kalsiumkarbonaatti- ja talkkiliete-näytteiden sekä titaanidioksidijauhenäytteiden massat (g) ja niistä lasketut kuiva-ainepitoisuudet (%)

Massa (g)	Kalsiumkarbonaatti	Talkki	Titaanidioksidi
Näyte 1	3,07	3,02	3,00
Näyte 2	3,06	3,01	3,00
Näyte 1 (kuiva)	0,862	0,572	2,993
Näyte 2 (kuiva)	0,859	0,571	2,999
Kuiva-ainepitoisuus (%)			
Näyte 1	28,1	18,9	99,7
Näyte 2	28,1	19,0	100,0
Keskiarvo	28,1	19,0	99,8

7.2.2 Talkki ja titaanidioksidi

Märkäjauhettuna toimitetun talkkilietteen kuiva-ainemääritys tapahtui luvussa 7.2.1 esitetyllä tavalla ja määritysten keskiarvoksi saatiin 19,0 %. Yksityiskohtaiset tiedot näytesuspensioiden ja niiden kuivaustuotteiden massoista sekä kuiva-ainepitoisuuksista on esitetty taulukossa 1.

Jauhemaisen titaanidioksidin kohdalla haluttiin selvittää mineraalin kiderakenteeseen sisältyvän veden osuus, jolla saattaisi olla merkitystä valmistettavan lietteen kuiva-ainepitoisuutta valittaessa. Titaanidioksidijauheen kuiva-ainemäärityksessä noudatettiin luvussa 7.2.1 kuvattua tapaa ja tulosten keskiarvoksi saatiin 99,8 %. Keskeiset arvot löytyvät taulukosta 1.

7.3 Titaanidioksidilietteen valmistus

Ennen zeta-potentiaali- ja viskositeettimäärittystä titaanidioksidijauheesta ja vedestä valmistettiin kyseisiin mittauksiin soveltuva suspensio. Työvaiheen tavoitteena oli valita lietteelle kuiva-ainepitoisuus, jolla sen viskositeettitaso olisi vertailukelpoinen toimitetun kalsiumkarbonaattisuspension kanssa. Tämän vuoksi ensimmäisen koedispersio päätettiin valmistaa kuiva-ainepitoisuudeltaan kalsiittilietettä vastaavaksi (28,1 %) punnitsemalla 250 mL:n dekantterilasiin 73,25 g titaanidioksidijauhetta (vaaka Mettler P-1000) ja lisäämällä vettä, kunnes kokonaismassa oli 260,25 g. Vaikka visuaalinen tarkastelu osoitti lietteen olevan selvästi kalkkikivisuspensiota virtaavampaa, sen viskositeettia yritettiin myös mitata koaksiaalista sylinterisekoitinta (CC25) käyttävän Brookfield R/S Rheometer-reometrin avulla (vrt. luku 7.5) /81/. Leikkausnopeuden arvoilla 0–300 s⁻¹ ja lämpötilassa 25 °C laite ei kuitenkaan antanut kyseisellä sekoittimella mitattavaa tulosta, minkä pääteltiin johtuvan näytteen alhaisesta kiintoainemäärästä.

Etsittäessä sopivinta kuiva-ainepitoisuutta valmistettiin edellä esitetyllä tavalla vielä 50, 65 ja 70 % titaanidioksidia sisältäneet koelietteet. Kyseisistä näytteistä 65 % kiintoainetta sisältäneen suspension todettiin saavuttavan leikkausnopeudella 300 s⁻¹ lähes saman viskositeettiarvon (419 mPas) kuin kalsiumkarbonaattidisersion (404 mPas), jonka kuiva-ainepitoisuus oli 28,1 % näytteen kokonaismassasta. Tästä syystä edellä mainittu kiintoainemäärä valittiin titaanidioksidin liettämisen lähtökohdaksi. Tutkimusten kannalta riittävän tarkan, mutta samalla mittausalueeltaan laajan, vaakan puutteen vuoksi liete jouduttiin kuitenkin valmistamaan yhteensä neljässä erässä (vaaka Sartorius BP 3100 P), jotka siirrettiin säilytettäväksi vesitiiviiseen 5 litran kanisteriin. Valmistuksessa pyrittiin ottamaan huomioon aikaisemmin määritetty titaanidioksidijauheen kuiva-ainepitoisuus (vrt. luku 7.2.2) ja punnitustulokset on esitetty taulukossa 2. Lietteen tasakoosteisuuden varmistamiseksi kanisterin sisältö sekoitettiin lopuksi huolellisesti Heidolph Elektro KG Kelheim Laboratorrührer Type RZR -sekoittimen avulla.

Taulukko 2. Titaanidioksidisuspension valmistuksessa punnittujen jauhe-erien sekä vastaavien liete-erien massat (g)

Titaanidioksidijauheen massa	Lietteen kokonaismassa
1302	2000
1303	2001
1302	2001
742	1138
<i>Yht. 4649</i>	<i>Yht. 7140</i>

7.4 Lietteiden zeta-potentiaalimääritykset

7.4.1 Mittausjärjestelyt

Liettyneiden mineraalipartikkelien pintavaraus määritettiin zeta-potentiaalilla avulla. Mittauslaitteisto oli kultaelektrodikennolla varustettu BTG Instruments Mütek SZP-10 (kuva 26), jonka toiminta perustuu virtauspotentiaalilla analysointiin (vrt. luku 5.4.1) [82]. Ennen näytetutkimusten aloittamista pyrittiin laiteasetukset optimoimaan koemittauksen avulla, joita varten valmistettiin jauhemaisesta kaoliinista (valmistaja J.M. Huber Corporation) noin 30 % kiintoainesta sisältänyt dispersio. Vertailumateriaalina käytettiin myös Oulun yliopistolta kokeiltavaksi toimitettua lietemäistä kalkkikiveä, joka poikkesi värinsä (ruskea) perusteella varsinaisesta tutkittavasta lietteestä (harmaa). Näytteenottoasetuksiksi valittiin oletuksena ollut AUTO-moodi, jossa näytteenotto- ja stabilointiajoiksi oli säädetty 50 s ja 44 s ns. kennovakion ollessa vastaavasti 1,460. Laitteen EL-vakiota jouduttiin kuitenkin usean koemittauksen perusteella muuttamaan arvosta 2,170 arvoon 1,527, sillä oletusasetuksella mitatut johtokyvyt poikkesivat merkittävästi erillisellä johtokykyttarilla (DR Lange ECM Multi pH-O₂-µS) saaduista lukemista. Esimerkiksi kalkkikivilietteen johtokyvyksi saatiin SZP-10-laitteella 915 µS/cm, kun taas erillisellä johtokykyttarilla vastaava tulos oli 644 µS/cm. Kyseisen mittarin kalibrointi oli varmistettu aikaisemmin 0,1 M kaliumkloridiliuoksen avulla, jolle tulokseksi oli huoneenlämpötilassa saatu 11,9 mS/cm. EL-vakion säätämisen jälkeen SZP-10-laitteella mitattu tulos kalkkikivelle oli 643 µS/cm.



Kuva 26. BTG Instruments Mutek SZP-10 -zeta-potentiaalimittari.

Suodatinjärjestelmän valinta osoittautui zeta-potentiaalimittausten toistettavuuden kannalta keskeiseksi ongelmaksi. SZP-10-laitteiston mukana toimitettiin kolmenlaisia erikokoisille partikkeleille tarkoitettuja verkkosuodattimia; punainen (40 μm), sininen (308 μm) ja keltainen (ei kokomerkintää, mutta visuaalisesti sinistä vastaava). Näistä ensin mainittua tyyppiä pidettiin sopivimpana vaihtoehtona lietemittauksia ajatellen. Kyseiset suodattimet paljastuivat kuitenkin rakenteeltaan viallisiksi, sillä kahden testikappaleen verkot repeytyivät irti pitimistään Mutek-laitteen 200 mbar:n alipaineella tapahtuvan imun vaikutuksesta. Aikaisemmin kokeiltavana olleen SZP-06-mittarin ohessa toimitetut kappaleet olivat toimineet moitteettomasti.

Punaisten suodattimien osoittaututtua epäkelvoiksi koemittauksia jatkettiin näitä suurikokoisemmille hiukkasille tarkoitetun sinisen suodattimen avulla, jonka suodatuskykyä pyrittiin parantamaan erilaisten materiaalien avulla. Testattuja tuotteita olivat esimerkiksi Schleicher & Schuell Whatman 40, 41 ja 42 -suodatinpaperit sekä Sefar Petex 07-6/5 -viirakangas, joista leikattiin halkaisijaltaan 15 mm olevalla ympyrämeistillä paloja, jotka kiinnitettiin suodatinverkkoa vasten vedellä kostuttaen. Mittausten toistettavuus oli kyseisellä menetelmällä kuitenkin huono, sillä useissa tapauksissa suodosta muodostui suodattimen yläpuolelle niin vähän, ettei se yltänyt koskettamaan laitteen ylempää elektroodia. Tästä syystä

sininen suodatin, jonka verkko-osa sijaitsee pitimen keskivaiheilla, korvattiin keltaisella suodattimella, jossa verkko on kiinnitetty ripustimen alareunaan. Kun keltainen suodatin asennettiin mittauskennoon ylösalaisiin, sen verkko-osa asettui aikaisempaa lähemmäs elektrodiä, minkä ansiosta mittausten toistettavuus parantui huomattavasti. Käyttökelpoisimmaksi suodatinmateriaaliksi valikoitui Whatman 41, jota käytettiin jatkossa kaikissa SZP-10-laitteella tehdyissä mittauksissa.

7.4.2 Kalsiumkarbonaatti

Kalsiittilietteen zeta-potentiaalimittaukset aloitettiin ottamalla 250 mL:n mittakannuun noin 225 mL tutkittavaa suspensiota, jonka massaksi saatiin 260,0 g (vaaka Mettler P-1000). Ennen punnitusta lietekanisterin sisältö sekoitettiin Heidolph-laboratoriosekoittimen avulla. Luvussa 7.2.1 määritetyn kuiva-ainepitoisuuden (28,1 %) perusteella laskettiin kalsiumkarbonaattilietteelle osuuksia 0,2, 0,4 ja 0,6 % kuiva-aineesta vastaavat dispersanttilisäykset. Apuna annosten suurusluokan määrittämisessä hyödynnettiin Bernhardt *et al.* /25/ käyttämiä arvoja. Ennen mittausrutiinien vakiintumista apuainemäärinä kokeiltiin myös osuuksia 0,25, 0,5 ja 0,75 %, mutta kyseisten annosten välinen porrastus todettiin liian suureksi.

Kutakin dispergointiainetta käsittelevän mittaussarjan kohdalla tutkimukset aloitettiin analysoimalla ensin punnitun lieteannoksen pH SZP-10-laitteeseen integroidulla elektrodilla, minkä jälkeen mitattiin sen zeta-potentiaali luvussa 7.4.1 esitetyllä tavalla. Lukemien oikeellisuuden varmistamiseksi pH-elektrodin toimivuus tarkastettiin jokaisen mittauspäivän alkaessa kalibrointiliuksilla (Mettler Toledo pH Buffer Solution), joiden pH-arvot olivat 7,00 ja 9,21. Kun zeta-potentiaalintulos oli saatu, lieteannos siirrettiin reometrille viskositeetin määrittystä varten (vrt. luku 7.5). Mittausten jälkeen suspensioon lisättiin osuutta 0,2 % kuiva-aineesta vastaava määrä dispergointiainetta, minkä jälkeen määritykset aloitettiin alusta. Kyseistä menetelmää toistettiin, kunnes suurimman valitun apuaineannoksen vaikutus lietteen ominaisuuksiin oli mitattu (yhteensä neljä mittauskertaa). Kolloidiset dispersantit punnittiin pipetoimalla ne 50 mL:n dekantterilasiin, minkä jälkeen yhdisteet liuotettiin ja huuhdottiin lieteannoksen sekaan lisäämällä 1–2 mL vettä. Sekoituksen jälkeen apuaineiden annettiin vaikuttaa 5–10 minuuttia ennen mittausten aloittamista. Dispergointiaineiden tarkat massat on esitetty taulukossa 3.

Kalsiumkarbonaattiliete oli erityisesti ennen dispersanttilisäyksiä varsin viskoosia ja vaikeasti laitepinnoilta irtoavaa, minkä vuoksi lieteannos väheni tutkimusten edetessä yleensä siten, että kahden mittauskerran jälkeen dispersiota oli mittakannussa jäljellä vain noin 200 mL. Koska apuaineannoksen haluttiin vastaavan mahdollisimman tarkasti lietteen todellista kiintoainemäärää, väheneminen pyrittiin huomioimaan laskemalla lisäykset kyseistä tilavuutta vastaavalle massalle (230,0 g, josta kuiva-aineen osuus 64,7 g). Kvantitatiivisesti paras tapa olisi ollut punnita jäljellä oleva lietemäärä jokaisen mittauskerran jälkeen, jolloin tarvittava apuainemäärä olisi saatu entistä tarkemmin selville. Tästä kuitenkin luovuttiin menetelmän työläyden ja mittauskertojen suuren määrän vuoksi.

Taulukko 3. Kalsiumkarbonaattilietteen zeta-potentiaali- ja viskositeettimittauksia varten punnittujen dispergointiaineiden massat (g)

Dispergointiaine	Mittaus 2	Mittaus 3	Mittaus 4
Colloid 207 KAP 45 %	0,1295	0,1297	0,1290
Colloid 211 43 %	0,1298	0,1292	0,1297
Colloid 220 42 %	0,1292	0,1293	0,1295
Colloid 240 43 %	0,1303	0,1300	0,1301
Colloid 2332 43,4 %	0,1290	0,1288	0,1292
Colloid 2640 KAP 47,8 %	0,1290	0,1294	0,1284
Colloid 2640B KAP 45,6 %	0,1285	0,1294	0,1287
C-3000A 41 % pH 7,4	0,1292	0,1286	0,1290
C-3000B 58 % pH 2,7	0,1302	0,1311	0,1296
Kemguard 2253S 48,2 %	0,1303	0,1299	0,1303
Etyleeniglykoli 99,5 %	0,1293	0,1289	0,1290
LM-04-76-01 KAP 45 %	0,1295	0,1297	0,1290
LM-04-76-03 KAP 45,2 %	0,1294	0,1295	0,1290
LM-04-76-06 KAP 42,8 %	0,1300	0,1291	0,1302
LM-04-76-07 KAP 38,6 %	0,1296	0,1289	0,1297

7.4.3 Titaanidioksidi

Luvun 7.3 mukaisesti valmistetun titaanidioksidisuspension zeta-potentiaalimittauksissa hyödynnettiin kalsiittilietettä varten kehiteltyä menetelmää. Kussakin mittaussarjassa punnittu lietemäärä oli massaltaan 360,0 g, joka vastasi tilavuutena arvoa noin 200 mL. Tutkitun

matriisiin havaittiin koemittauksissa vähenevän siten, että kahden määrityskerran jälkeen sitä oli jäljellä mittakannussa keskimäärin 175 mL (315 g). Totuttuun tapaan lieteannoksen pieneneminen pyrittiin huomioimaan valitsemalla osuutta 0,2 % kuiva-aineesta vastaavat dispersanttilisäykset kyseistä massaa vastaaviksi. Punnitusten tarkat arvot on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Titaanidioksidilietteen zeta-potentiaali- ja viskositeettimittauksissa käytettyjen dispersanttien massat (g)

Dispergointiaine	Mittaus 2	Mittaus 3	Mittaus 4
Colloid 207 KAP 45 %	0,4095	0,4099	0,4097
Colloid 211 43 %	0,4089	0,4095	0,4091
Colloid 220 42 %	0,4098	0,4090	0,4096
Colloid 240 43 %	0,4092	0,4088	0,4087
Colloid 2332 43,4 %	0,4098	0,4091	0,4094
Colloid 2640 KAP 47,8 %	0,4091	0,4094	0,4097
Colloid 2640B KAP 45,6 %	0,4085	0,4099	0,4091
C-3000A 41 % pH 7,4	0,4092	0,4094	0,4096
C-3000B 58 % pH 2,7	0,4098	0,4101	0,4085
Kemguard 2253S 48,2 %	0,4098	0,4097	0,4102
Etyleeniglykoli 99,5 %	0,4094	0,4100	0,4087
LM-04-76-01 KAP 45 %	0,4098	0,4093	0,4101
LM-04-76-03 KAP 45,2 %	0,4091	0,4094	0,4090
LM-04-76-06 KAP 42,8 %	0,4093	0,4097	0,4086
LM-04-76-07 KAP 38,6 %	0,4092	0,4097	0,4089

7.4.4 Talkki

Märkäjauhettuna lietteenä toimitettu talkki edellytti kalsiumkarbonaattia ja titaanidioksidia perusteellisempia koemittauksia, sillä materiaalin tiedettiin olevan lähtökohtaisesti hydrofobinen (vrt. luku 4.5.2). Tämän lisäksi talkin zeta-potentiaali osoittautui edellä mainituista matriiseista poiketen negatiiviseksi, minkä arveltiin vaikeuttavan anionisten dispergointiaineiden kiinnittymistä partikkelipinnoille ja siten estävän potentiaalın itseisarvon suurenemisen.

Ensimmäiseksi tutkittavaksi muuttujaksi valittiin lietteen pH. Kyseistä arvoa alentamalla zeta-potentiaalin arveltiin muuttuvan isoelektrisen pisteen kautta positiiviseksi, minkä tuloksena dispergoivien polyakrylaattien sekä mineraalipintojen välille syntyisi attraktio ja tehokas adsorptio olisi mahdollinen. Happamoivaksi yhdisteeksi valittiin 37 % HCl-liuos (VWR AnalaR NORMAPUR, pitoisuus 37–38 %, valmistaja VWR International), jota lisättiin tippoittain tilavuudeltaan 150 mL olevan lietemäärän joukkoon. Lisäysten vaikutusta pH:n ja zeta-potentiaalin suuruuteen seurattiin samanaikaisesti SZP-10-laitteen avulla. Alkutilanteessa mitatut arvot olivat 8,73 ja -73,0 mV, mutta hapon lisäyksen myötä päästiin ainoastaan tuloksiin 6,87 ja -20,2 mV (41 tippaa lisätty). Tämän jälkeen lietteen johtokyky kasvoi yli Mutek-mittarin suurimman suositellun (7 mS/cm), eikä tuloksia voitu enää pitää luotettavina /82/. Suspensio muuttui myös zeta-potentiaalin alenemisen myötä paakkuiseksi, aikaisempaa viskoosimmaksi sekä sekoituksen lakattua hyvin nopeasti jäykistyväksi.

Edellä kuvatun kokeen lisäksi haluttiin myös selvittää pH-arvon noston vaikutus talkkipartikkelien pintavarauksen suuruuteen. Tätä varten valmistettiin 10 %:nen NaOH-liuos pipetoimalla 100 mL mittapulloon 20 mL 50 %:sta NaOH-liuosta (pitoisuus 49,5–50,5 %, valmistaja J.T. Baker) ja täyttämällä pullo merkkiin asti ultrapuhtaalla (UHQ) vedellä. Kun kyseistä liuosta lisättiin lietemäärän 150 mL joukkoon yhteensä 25 pisaraa, suspension pH ja zeta-potentiaali kohosivat arvoista 8,69 ja -71,9 mV arvoihin 9,92 ja -97,4 mV. Dispersio muuttui lisäysten myötä myös alkutilannetta juoksevammaksi, eikä ajan funktiona tapahtuvaa viskositeetin kasvua pystytty havaitsemaan visuaalisesti.

Talkkilietteen analysoinnissa keskeinen ongelma oli epäily mahdollisesta apuaineiden käytöstä mineraalin prosessoinnissa. Lopullisessa hienojauhatuksessa kostutus- tai dispergointiaineita ei ollut käytetty /83/, mutta tätä aikaisemmissa vaiheissa tapahtunutta lisäystä ei voitu poissulkea. Hydrofobisena materiaalina veteen lisätty talkki laskeutuu yleensä nopeasti lieteastian pohjalle sekoituksen päätyttyä /84/, mutta tutkittavan lietteen kohdalla näin ei tapahtunut. Ominaisuutta verrattiin valmistamalla talkkijauheesta (Finntalc P05) ja vedestä sakeudeltaan vastaava suspensio, jota sekoitettiin magneettisekoittajalla 30 minuutin ajan. Tästä huolimatta suurin osa kyseisen lietteen kiintoaineesta oli jo noin puolen tunnin kuluttua sekoituksen päättymisestä sedimentoitunut dekantterilas pohjalle.

Tutkittaessa kirjallisuutta /85/ löydettiin menetelmä talkin liettämiseksi natriumhydroksidin, karboksimeetyyliselluloosan (CMC) ja dispergointiaineiden avulla. Koska tutkittava materiaali

vaikutti kuitenkin jo täysin liettyneeltä ja menetelmä oli tarkoitettu vain kuivalle talkille, sitä ei voitu kokeilla. Lähteessä mainitut dispersantit olivat tyypiltään natriumpolyakrylaatteja, minkä vuoksi apuainetutkimukset päädyttiin vaikeuksista huolimatta tekemään luvussa 7.4.2 esitetyllä tavalla. Kussakin mittaussarjassa lieteannoksen massa oli 215,0 g, jota vastaava tilavuus oli noin 200 mL. Suspension kiinnittymisestä laitepinnoille aiheutuvaa massan pientymistä ei tällä kertaa huomioitu dispersanttilisäyksiä laskettaessa, sillä liete oli sekoitettuna hyvin juoksevaa ja siten helposti pinnoilta irtoavaa. Punnitusten tarkat arvot on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Talkkilietteen zeta-potentiaali- ja viskositeettimittauksia varten punnittujen apuaineiden massat (g)

Dispergointiaine	Mittaus 2	Mittaus 3	Mittaus 4
Colloid 207 KAP 45 %	0,0816	0,0814	0,0817
Colloid 211 43 %	0,0818	0,0820	0,0819
Colloid 220 42 %	0,0816	0,0812	0,0813
Colloid 240 43 %	0,0816	0,0814	0,0820
Colloid 2332 43,4 %	0,0818	0,0821	0,0814
Colloid 2640 KAP 47,8 %	0,0811	0,0816	0,0812
Colloid 2640B KAP 45,6 %	0,0811	0,0817	0,0818
C-3000A 41 % pH 7,4	0,0814	0,0814	0,0819
C-3000B 58 % pH 2,7	0,0821	0,0814	0,0808
Kemguard 2253S 48,2 %	0,0814	0,0820	0,0815
Etyleeniglykoli 99,5 %	0,0811	0,0821	0,0813
LM-04-76-01 KAP 45 %	0,0814	0,0817	0,817
LM-04-76-03 KAP 45,2 %	0,0811	0,0817	0,0812
LM-04-76-06 KAP 42,8 %	0,0817	0,0816	0,0816
LM-04-76-07 KAP 38,6 %	0,0817	0,0815	0,0816

7.4.5 pH-arvon vaikutus kalsiumkarbonaattiin

Koska mittauksissa käytettyjen dispergointiaineiden havaittiin vaikuttavan kalkkikivilietteen pH-arvoon, päätettiin myös tutkia, millainen yhteys pelkällä pH:n säädöllä olisi sen zeta-potentiaalın suuruuteen. Kalsiittipartikkelien positiivisen pintavarauksen perusteella sopivimmaksi säätösuunnaksi katsottiin pH-arvon kohottaminen ja pyrkimyksenä oli jatkaa

määrittystä aina materiaalin isoelektrisen pisteen ylittämiseen asti (vrt. luku 4.5.1). Säättäminen tapahtui edellisen luvun mukaisesti valmistetun 10 %:sen NaOH-liuoksen avulla. Zeta-potentiaalimittausten yhteydessä seurattiin myös dispersion viskositeetin muutoksia reometrin avulla.

7.5 Lietteiden viskositeettimääritykset

7.5.1 Mittausjärjestelyt

Näytelietteiden viskositeetti ja dispergointiaineiden reologiset vaikutukset selvitettiin zeta-potentiaalin ja pH:n määrittämisen jälkeen reometrillä tapahtuneilla mittauksilla. Tutkimuslaitteistona käytettiin Brookfield R/S -reometriä (kuva 27) sekä siihen kytkettyä Brookfield TC-601D 230 -lämpöhaudetta. Saatavilla olleet koaksiaaliset sylinterisekoittimet olivat tyyppiä CC25 ja CC48, joista ensin mainitun näytekammio oli tilavuudeltaan 17 mL jälkimmäisen ollessa vastaavasti 70 mL. Mittaustietokoneen ohjelmistona toimi aluksi Brookfield Rheo 2000 (versio 2.7, Brookfield Viscometer Ltd., 2001), mutta tämä vaihdettiin heti kalsiumkarbonaatin analysoinnin päätyttyä uudempaan Rheo 3000 -ohjelmaan (versio 1.2.1383.1 (R), RheoTec Messtechnik GmbH, toimittaja Brookfield Engineering Labs, Inc.). Tulosten käsittely tapahtui Microsoft Office Excel 2007:n avulla.



Kuva 27. Brookfield R/S -reometri.

Ennen mittausten aloittamista reometrin kalibroinnista vastaavat kertoimet (K_{Gamma} ja $\text{Tau}_{\text{Promille}}$) tarkistettiin newtonisesti käyttäytyvien, nestemäisten silikonistandardien (Brookfield Viscosity Standard 50 ja 500) avulla. Kyseisten fluidien viskositeettien oli ilmoitettu olevan 47,4 mPas ja 493 mPas lämpötilassa 25 °C, minkä vuoksi hauteen lämpötila pyrittiin saamaan tätä vastaavaksi. Muuttujan vakioiminen osoittautui kuitenkin hankalaksi, sillä hauteen säädinpaneelin näyttämät lämpötilalukemat poikkesivat näytekammion tilaa vastaavista arvoista. Kammion lämpötilaa voitiin tarkastella vain tietokoneen näytöltä mittauksen ollessa käynnissä, minkä lisäksi myös tämän lukeman havaittiin olevan systemaattisesti 0,5 °C näytekammion todellista lämpötilaa pienempi. Kalibrointikertoimet todettiin kuitenkin riittävän tarkoiksi, sillä esimerkiksi CC48-sekoitinta ja leikkausnopeutta 200–300 s⁻¹ käytettäessä Viscosity Standard 50 -nesteen viskositeetti vaihteli välillä 47,3–47,7 mPas, kun kammion säätölämpötila oli 24,2 °C (todellisuudessa 24,7 °C).

7.5.2 Kalsiumkarbonaatti

Kalkkikivilietteen analysointia varten kehitettiin Rheo 2000 -ohjelmistolla kokonaiskestoltaan 510 s oleva mittausmetodi. Kyseinen metodi alkoi 10 s mittaisella, sekoitusta edeltävällä vaiheella, jota seurasi 100 s kestävä, 10 mittauspistettä käsittävä vaihe, jossa leikkausnopeus

nostettiin arvosta 0 lineaarisesti arvoon 300 s^{-1} . Sekoitusta pidettiin yllä yhteensä 300 sekunnin ajan (30 mittauspistettä), minkä jälkeen leikkausnopeus laskettiin takaisin arvoon 0 edellä esitettyyn verrattuna käänteisellä tavalla.

Mittauksissa käytettäväksi sekoittimeksi valittiin CC25, sillä kyseisen mallin pienikokoinen näytekammio havaittiin tyyppiä CC48 helpommaksi puhdistaa viskoosista kalsiittimateriaalista. Tällä pyrittiin osaltaan pienentämään luvussa 7.4.2 mainittua näytemäärän vähenemistä, jonka tiedettiin heikentävän dispersanttilisäysten kvantitatiivisuutta. Lämpötilan tarkka vakiointi osoittautui kuitenkin ongelmalliseksi, sillä mittausarjojen sisällä esiintyi tietyissä tapauksissa suuruudeltaan noin $\pm 0,8 \text{ }^\circ\text{C}$ olevaa vaihtelua. Kyseisen ilmiön tärkeimmäksi lähteeksi havaittiin myöhemmin sekoittimen ja näytekammion pesussa käytetty vesi, jonka lämpötilaan ei tässä vaiheessa osattu kiinnittää erityistä huomiota. Mittausarjojen välisten erojen pienentämiseksi lämpöhaude ja reometri käynnistettiin kunkin päivän alkaessa noin tuntia ennen määritysten aloittamista, mutta tästä huolimatta näytekammion lämpötilan todettiin yleensä kasvavan vähitellen $0,6\text{--}1,3 \text{ }^\circ\text{C}$:n verran päivän edetessä. Muita mahdollisia viskositeettiin vaikuttaneita virhelähteitä olivat esimerkiksi näytekannun reunoille kuivuvien ja siitä irtoavien lieteaakkujen päätyminen mittauskammioon. Tämä pyrittiin estämään huolellisella sekoittamisella sekä säilyttämällä näyte foliolla suojattuna.

7.5.3 Titaanidioksidi

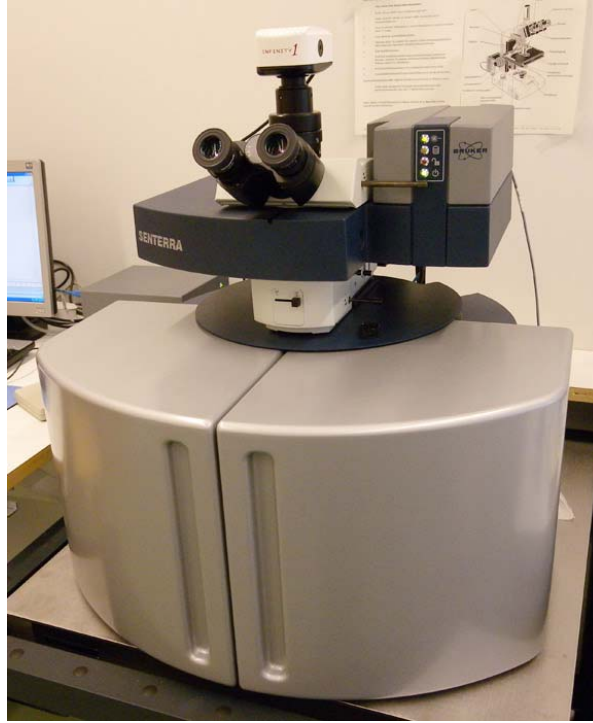
Titaanidioksidilietteen analysoinnissa hyödynnettiin uutta Rheo 3000 -ohjelmistoa, jonka käyttöönoton yhteydessä laadittiin tarkoitukseen sopiva mittausmetodi. Kyseinen metodi vastasi leikkausnopeuden muutosvaiheiden osalta edellisessä luvussa mainittua ohjelmaa, mutta määritysten kannalta tarpeettomiksi katsotut sekoitusta edeltävä vaihe sekä vakionopeudella 300 s^{-1} tapahtuva leikkausvaihe jätettiin pois mittausten nopeuttamiseksi. Metodin kokonaiskestoksi tuli siten 200 s. Kiihtyvän ja hidastuvan leikkauksen aiheuttamien nopeiden viskositeettimuutosten havaitsemisen helpottamiseksi mittauspisteiden välinen aikaero lyhennettiin ohjelman sallimaan minimiarvoon (4 s), jolloin pisteiden yhteismääräksi tuli 50 kpl. Käytettynä sekoittimena toimi CC25.

7.5.4 Talkki

Talkkisuspension reologiset ominaisuudet päätettiin selvittää titaanidioksidia varten kehitetyn menetelmän avulla. Tutkimuksia edeltäneissä koemittauksissa lietteen viskositeetti osoittautui kuitenkin niin alhaiseksi, etteivät reometri ja CC25-sekoitin kyenneet havaitsemaan virtausvastusta ennen kuin leikkausnopeus saavutti arvon 60 s^{-1} . Koska CC48-sekoittimen tiedettiin /81/ soveltuvan tyyppiä CC25 paremmin helposti virtaavien fluidien analysointiin, määrittystä päätettiin kokeilla myös kyseisellä mallilla. Sekoittimen vaihdon myötä mittausten havaittiin onnistuvan normaalisti kaikilla edellä mainituilla leikkausnopeuden arvoilla ($0\text{--}300 \text{ s}^{-1}$). Tämän perusteella CC48 pidettiin käytössä tutkimusten loppuun asti.

7.6 Kalsiumkarbonaatin ja titaanidioksidin Raman-mittaukset

Polyakrylaattipohjaisten apuaineiden jakautumista eriasteisesti dispergoituihin lietenäytteisiin pyrittiin tutkimaan Raman-mikroskoopin avulla. Työvaiheen tärkeimpänä tavoitteena oli selvittää, voitaisiinko ns. kuvantamismenetelmän (engl. mapping) avulla Raman-aktiivisten mineraalien intensiteetissä havaita säännönmukaista, partikkelien agglomeroitumisesta ja dispergoitumisesta johtuvaa vaihtelua. Tutkimukseen käytettiin Bruker Senterra Dispersive Raman Microscope -laitetta (kuva 28), johon kytketyn mittaustietokoneen ohjelmistona toimi Opus, versio 6,5 (Build: 6, 5, 92 (20080204), Bruker Optik GmbH 1997–2007).



Kuva 28. Bruker Senterra Dispersive Raman Microscope.

Kuvannettaessa näytteestä mitattiin ensin sen Raman-spektri ennalta valitulla aaltolukuvälillä, minkä jälkeen siirryttiin seuraamaan mineraalin spesifisten piikkien intensiteettivaihtelua näytepinnalle rajatulla suorakaiteen muotoisella alueella. Tätä ennen laitteen ominaisuuksiin kuitenkin perehdyttiin yksinkertaisten koemittausten avulla, joissa analysoitiin objektilasille lisättyä, peitinlasilla suojattua, kalkkikivilietepisaraa. Laiteasetuksiksi valittiin aaltolukuväli $440\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, resoluutio $3\text{--}5\text{ cm}^{-1}$, aukko $50\times 1000\text{ }\mu\text{m}$, suurennus $50\times$ sekä laser 50 mW . Integrointiaikana käytettiin arvoa 4 s toistomittausten lukumäärän ollessa 2 . Epätodellisten piikkien näkyminen spektrissä pyrittiin ehkäisemään ns. cosmic spike removal-toiminnon avulla. Peitinlasin käyttö suojamateriaalina havaittiin kuitenkin pian huonoksi vaihtoehdoksi, sillä lasin todettiin fluoresoivan voimakkaasti aaltolukuvälillä $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Tästä syystä mittausta päätettiin kokeilla myös ilman peitinlasia. Tällöin ongelmaksi muodostui paljaan näytteen nopea kuivuminen, jonka seurauksena mikroskoopin tarkennus muuttui mittauksen aikana. Lisäksi näytteen alapuolisen objektilasin fluoresoiva vaikutus oli yhä selvästi havaittavissa.

Lasilevyjen aiheuttaman fluoresenssin takia näytealustana päätettiin kokeilla myös muita saatavissa olevia materiaaleja. Raman-spektrit mitattiin esimerkiksi alumiinilevystä ja

Eppendorf-putken korkista. Laiteasetukset olivat samat kuin edellä, mutta tarkentamisen helpottamiseksi suurennuksena käytettiin arvoa 20x. Tutkituista materiaaleista alumiinin spektri osoittautui pohjan intensiteetiltään alhaisimmaksi, eikä mitatulla aaltolukuvälillä havaittu esiintyvän piikkejä. Eppendorf-korkin spektri oli pohjaltaan lähes alumiinin kaltainen, mutta koko spektrin alalla havaittiin näkyvän useita heikkoja piikkejä. Koska korkkiosaa pidettiin muodoltaan tasaista alumiinilevyä parempana vaihtoehtona, kuvantamista päätettiin kokeilla kyseisellä alustamateriaalilla piikeistä huolimatta. Tätä ennen oli kuitenkin kehitettävä ratkaisu näytteen kuivumisen estämiseksi. Menetelmäksi valikoitui läpinäkyvän kalvon asettaminen lietteellä täytetyn korkin päälle, minkä jälkeen kalvo kiristettiin Eppendorf-putkesta leikatun pannan avulla. Kokeiltuja kalvomateriaaleja olivat polypropeeni 6 μm (Metorex Inc.) sekä proleeni 4 μm ja mylar 2,5 μm (Chemplex Industries, Inc.), joista viimeksi mainittu valittiin käyttöön spektrin vähäisimmän pohjakohinan perusteella.

Edellä esitetyllä tavalla preparoidun kalkkikivilietenäytteen kuvantaminen aloitettiin tarkentamalla mikroskooppi kalvon läpi hieman näytepinnan sisään. Tällä haluttiin varmistua, että mittaus tapahtuisi oikeasta materiaalista. Suurennuksena käytettiin arvoa 50x. Tutkittava neliön muotoinen alue oli sivun pituudeltaan 30 μm ja valitut 10x10 mittauspistettä jakautuivat tasaisin välimatkoin kyseiselle pinnalle. Analyysin jälkeen näytettä tarkasteltaessa suojakalvon havaittiin kuitenkin painuneen kuopalle, minkä päätettiin johtuvan lietteen kuivumisesta. Syinä tähän olivat todennäköisesti pitkäkö mittausaika, pieni tutkittava alue sekä voimakastehoinen laser. Näytteen kuumenemista pyrittiin vähentämään kasvattamalla mittausalueen sivun pituus arvoon 50 μm sekä valitsemalla mittauspisteiden lukumääräksi 8x8. Laserin voimakkuutta ei katsottu voitavan pienentää, sillä se olisi heikentänyt signaalia. Kuvantaminen toistettiin useaan kertaan tuoreilla näytteillä, mutta mitatun alueen ja sen ympäristön havaittiin kuivuvan jokaisella mittauskerralla. Ilmiön vaikutus näkyi saaduissa spektreissä siten, että kalsiittinäytteen voimakkaimman, alueella 1086 cm^{-1} sijainneen, piikin intensiteetin havaittiin muuttuvan systemaattisesti siirryttäessä kuvantamisalueen reunasta toiseen. Ongelman poistamiseksi edellä mainittua mittausta päätettiin vielä kokeilla vaihtamalla lietenäyte uunissa kuivattuun, jauhemaiseksi hienonnettuun, kalkkikiveen. Vaikka kyseisen näytteen kuvantaminen osoittautui huomattavasti suspensiota helpommaksi, kuivien partikkelien arveltiin poikkeavan pintakemiallisilta ominaisuuksiltaan liettyneistä hiukkasista niin merkittävästi, ettei vastaavia mittauksia dispergoiduilla näytteillä katsottu tarkoituksenmukaisiksi.

Kuvantamisessa kohdattujen vaikeuksien vuoksi kalkkikiveä ja titaanidioksidia päätettiin lopuksi tutkia yksinkertaisten Raman-mittausten avulla. Näytteiksi valittiin uunissa kuivatut ja spaattelilla hienonnetut lietejauheet, säilytyskanistereista otetut tuoreet lietteet sekä näitä vastaavat suspensiot, joihin oli lisätty osuutta 0,6 % kiintoaineesta vastaava määrä dispersanttia (Colloid 220). Lisäksi kalsiitin kohdalla vertailumateriaalina käytettiin Bruker-mikroskoopin lisävarusteena tullutta kalsiumkarbonaattireferenssiä. Näytealustoiksi valittiin Eppendorf-korkit, joita ei määritysten lyhytkestoisuuden vuoksi enää peitetty mylarikalvolla. Raman-spektrit mitattiin jokaisesta näytteestä yhteensä kuudesta eri pisteestä, minkä jälkeen spektrit keskiarvoistettiin ja korjattiin baseline correction -toiminnon avulla. Titaanidioksidille tarvittava iterointien määrä oli 1, kun taas kalsiumkarbonaattispektrien pohjan voimakas nousu edellytti määrää 29. Vertailunäytteen kohdalla vastaavaa ilmiötä ei havaittu. Laiteasetuksiksi valittiin aaltolukuväli 69–1516 cm^{-1} , resoluutio 3–5 cm^{-1} , aukko 50x1000 μm , suurennus 20x sekä laser 50 mW. Integrointiaikana käytettiin edelleen arvoa 4 s toistomittausten lukumäärän ollessa 2. Mittausten jälkeen selvitettiin vielä Colloid 220 -apuaineen Raman-aktiiviset ominaisuudet pipetoimalla kyseistä yhdistettä alumiinilevylle ja määrittämällä spektri edellä esitetyllä tavalla.

7.7 Mineraalien alkuaineanalyysi

Kalsiumkarbonaatin, titaanidioksidin ja talkin alkuaineostoitus määritettiin Zeiss EVO 50 -pyyhkäisyelektronimikroskoopin sekä Bruker AXS XFlash Detector 3001 -energiadisersiivisen röntgenfluoresenssitetektorin (EDX) avulla. Tutkimuksissa käytettiin uunissa kuivattuja mineraalinäytteitä, joita oli hyödynnetty aikaisemmin kuiva-ainepitoisuuksien selvittämisessä (vrt. luku 7.2).

7.8 Lietteiden hiukkaskoon määrittäminen

Kalsiitti-, titaanidioksidi- ja talkkilietteiden keskimääräinen partikkelikoko selvitettiin laserdiffraktioon perustuvan Fritsch ”analysette 22” ECONOMY -analysointilaitteen avulla. Laitteen mittausalueena käytettiin väliä 0,1–23,74 μm ja analyysin tarkkuudesta vastaavien kanavien määräksi valittiin 31. Laskennan optisena mallina toimi Fraunhofer-menetelmä. Pumppausjärjestelmään syötetyt suspensiot pyrittiin pitämään mahdollisimman disper-

goituneina flokkeja hajottavan ultraäänilähteen avulla. Kunkin materiaalin kohdalla partikkelikoko mitattiin yhteensä kolme kertaa.

8 Työn tulokset ja niiden tarkastelu

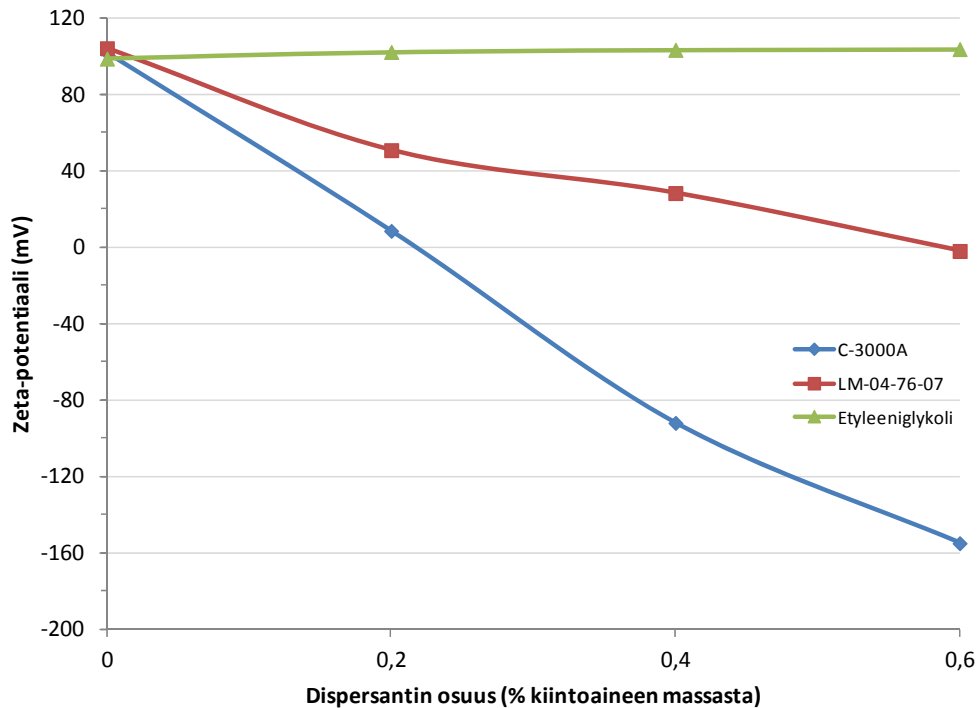
8.1 Zeta-potentiaali

8.1.1 Kalsiumkarbonaatti

Kemiallisesti muokkaamattoman kalkkikivisuspension zeta-potentiaalın havaittiin olevan välillä 93,7–113,9 mV. Tulosten vaihtelevuus selittyy osittain lietteessä ajan funktiona tapahtuneilla muutoksilla, joiden vaikutuksesta zeta-potentiaali aleni vähitellen määritysten (ensimmäisen ja viimeisen mittauksen aikaero 13 vuorokautta) kestäessä. Samanaikaisesti mitattujen pH-arvojen (keskiarvo 7,87) muutossuunta oli kuitenkin laskeva, minkä perusteella zeta-potentiaalın olisi alenemisen sijaan voinut olettaa nousevan. On siten todennäköistä, ettei kyseinen ilmiö ollut pH-riippuvainen. Zeta-potentiaalın satunnaisvaihteluun vaikuttivat ilmeisesti myös luvussa 7.4.1 esitetyt, suodatinjärjestelmään liittyvät ongelmat. Vaikka suodos ylsi jokaisella mittauksella koskettamaan SZP-10-laitteen ylempää elektrodia, pieniä määriä kiintoainetta pääsi tietyissä tapauksissa vuotamaan suodatinpaperin ohi samentoen suodoksen. Selkeää yhteyttä samenessen ja zeta-potentiaalivaihteluiden välillä ei kuitenkaan pystytty havaitsemaan. Mittausten toistettavuuden kannalta tärkeä lietteen johtokyky oli keskimäärin 565 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mikä on selvästi SZP-10-laitteelle suositeltavaa minimiä (100 $\mu\text{S}/\text{cm}$) suurempi /82/.

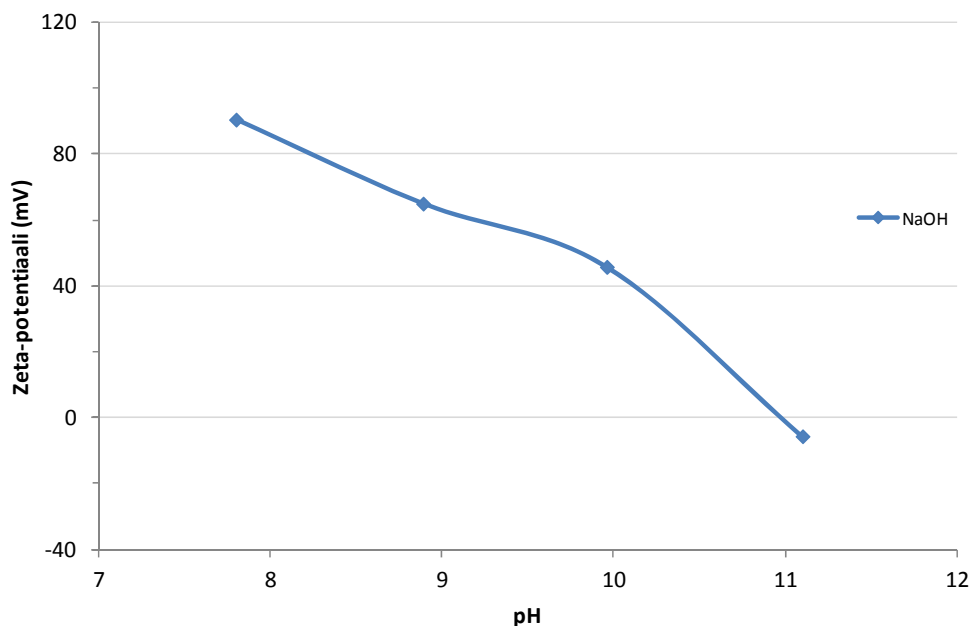
Lähes kaikkien tutkittujen dispergointiaineiden todettiin vaikuttavan voimakkaasti kalsiittilietteen zeta-potentiaalın suuruuteen. Yhdisteiden anionisen luonteen vuoksi pienet apuainemäärät (0,2–0,4 % kiintoaineesta) alensivat zeta-potentiaalia yleensä lähelle isoelektristä pistettä ($\zeta = 0$), minkä jälkeen potentiaali muuttui annostusta edelleen lisättäessä selvästi negatiiviseksi. Suspension pH-arvoa kohottavat dispersantit osoittautuivat poikkeuksetta kyseistä arvoa alentavia yhdisteitä tehokkaammiksi. Ilmeisesti pH:n nousu vahvisti osaltaan partikkelien anionisen pintavarauksen muodostumista, minkä seurauksena myös zeta-potentiaali muuttui. Yhtäältä voimakkaimmin, toisaalta heikoimmin zeta-potentiaaliin vaikuttavia dispersantteja olivat yhdisteet C-3000A ja LM-04-76-07, jotka annosmäärällä 0,6 % lietteen kuiva-ainemassasta antoivat kyseiselle muuttujalle arvot

-155,0 mV ja -1,9 mV (kuva 29). Vertailuaineena käytetyllä etyleeniglykolilla ei todettu juuri olevan zeta-potentiaalia sääteleviä ominaisuuksia. Mutek-laitteella saadut tutkimustulokset on esitetty liitteessä 1.



Kuva 29. Dispergointiaineiden vaikutus kalsiumkarbonaattilietteen zeta-potentiaaliin.

Kalsiumkarbonaatin zeta-potentiaalin suuruuteen oli mahdollista vaikuttaa myös pelkän pH-säädön avulla. Luvussa 7.4.5 esitettyssä kokeessa suspension pH-arvoa nostettiin 10 % NaOH-liuoksen avulla, minkä tuloksena zeta-potentiaali muuttui lähtöarvosta 90,5 mV arvoon -5,6 mV (kuva 30). Kyseisen materiaalin isoelektrisen pisteen havaittiin sijaitsevan lähellä pH-arvoa 11. Pelkällä emäksellä tapahtunut zeta-potentiaalin säätö edellytti kuitenkin dispersantteja huomattavasti suurempia pH-muutoksia, sillä jälkimmäisten kohdalla pH-arvo muuttui enimmillään vain noin 1,5 yksikköä.



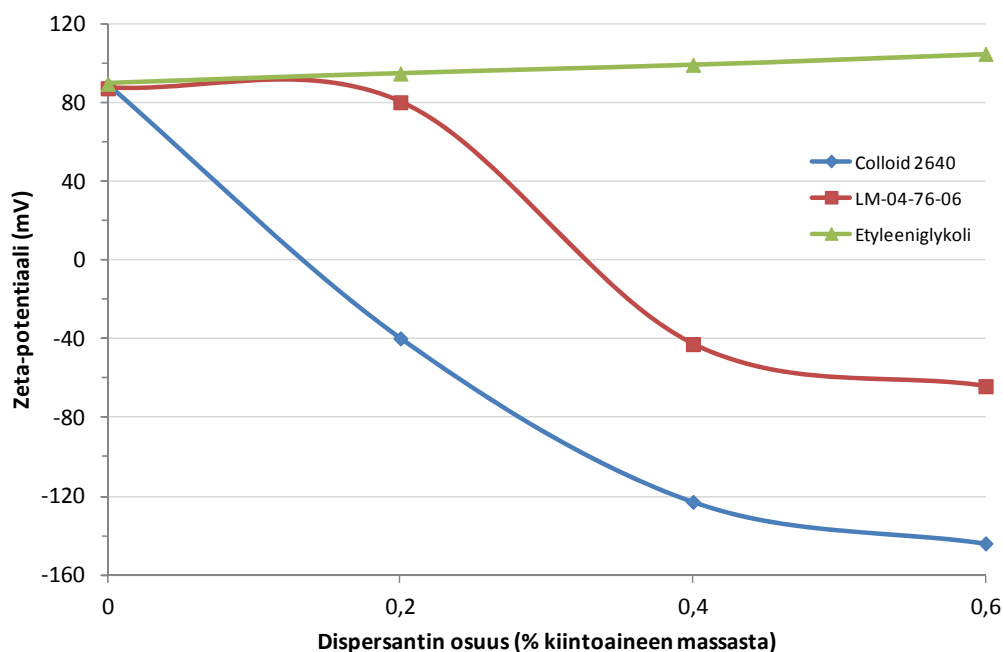
Kuva 30. Kalsiumkarbonaattilietteen zeta-potentiaaliin muutokset pH-säädön vaikutuksesta.

8.1.2 Titaanidioksidi

Dispergointiaineita sisältämättömän titaanidioksidilietteen zeta-potentiaali vaihteli välillä 78,4–92,3 mV. Kalsiumkarbonaatista poiketen tulosten ei havaittu muuttuvan ajan funktiona, vaan erot aiheutuivat todennäköisesti vain mittausten tarkkuudesta. Suspension keskimääräiseksi pH-arvoksi saatiin 7,33, joka säilyi määritysten ajan lähes muuttumattomana. Lietteiden johtokyky (keskiarvo 143 $\mu\text{S}/\text{cm}$) oli sen sijaan kalkkikiveä merkittävästi huonompi, mutta tästä huolimatta zeta-potentiaalimittausten toistotarkkuus osoittautui tätä paremmaksi.

Tutkitut anioniset dispergointiaineet vaikuttivat merkittävästi myös titaanidioksidin zeta-potentiaalinsa suuruuteen. Lähes kaikkien yhdisteiden kohdalla jo osuutta 0,2 % lietteen kuiva-aineesta vastaava määrä dispersantia riitti muuttamaan zeta-potentiaalinsa selvästi negatiiviseksi. Annostusta lisättäessä potentiaalinsa todettiin laskevan edelleen, joskin yleensä aikaisempaa vähemmän. Selkeää jakoa suspension pH-arvoa kohottavien ja laskevien apuaineiden tehokkuudessa ei ollut, vaan erot vaikuttivat lähinnä yhdistekohtaisilta. Annoskoolla 0,6 % kuiva-aineesta eniten zeta-potentiaalia muuttanut dispergointiaine oli happamaksi havaittu Colloid 2640, joka antoi tulokseksi -143,9 mV (kuva 31). Vastaavasti

vähiten kyseiseen muuttujaan vaikuttanut yhdiste oli niin ikään pH-arvoa alentava LM-04-76-06, jolle mitattu zeta-potentiaali oli samansuuruisen lisäyksen jälkeen vain -64,0 mV. Lisäksi merkillepantavaa oli, ettei osuutta 0,2 % kuiva-aineesta vastannut annos tätä dispersanttia juurikaan vaikuttanut zeta-potentiaaliin, vaan selkeän muutoksen aikaansaamiseksi määrä oli kaksinkertaistettava. Samankaltainen ilmiö havaittiin myös yhdisteen LM-04-76-07 kohdalla. Vertailuaineena toiminut etyleeniglykoli nosti zeta-potentiaalia jonkin verran, mutta muutoksia ei voitu pitää merkittävinä. Mittaustulokset on esitetty liitteessä 2.

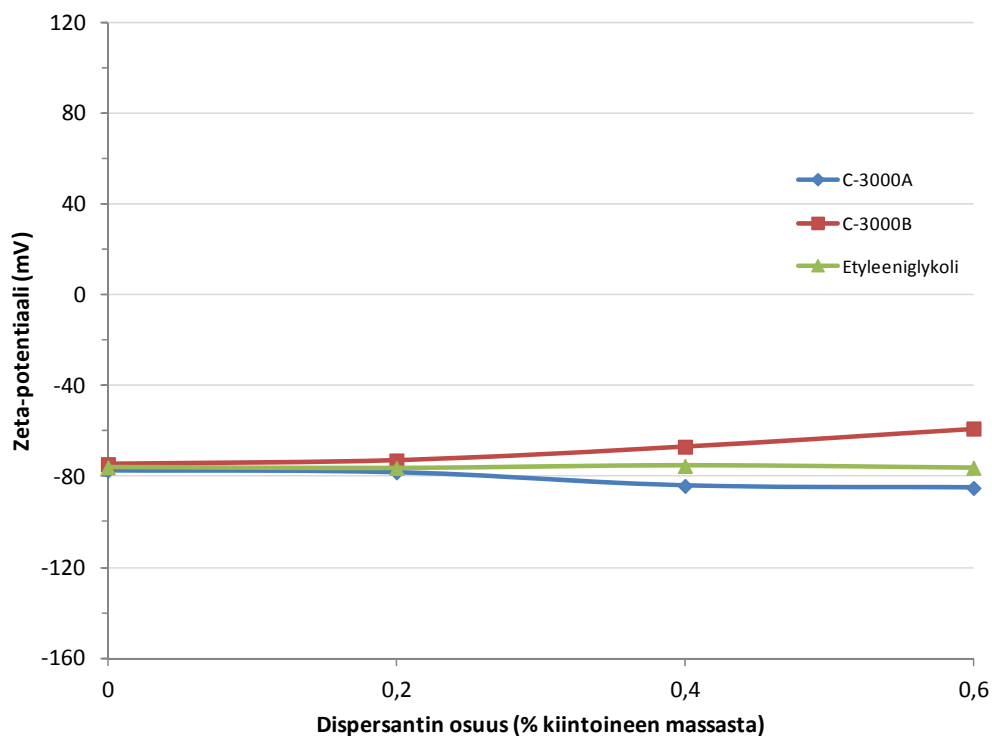


Kuva 31. Dispersanttien vaikutus titaanidioksidisuspension zeta-potentiaaliin.

8.1.3 Talkki

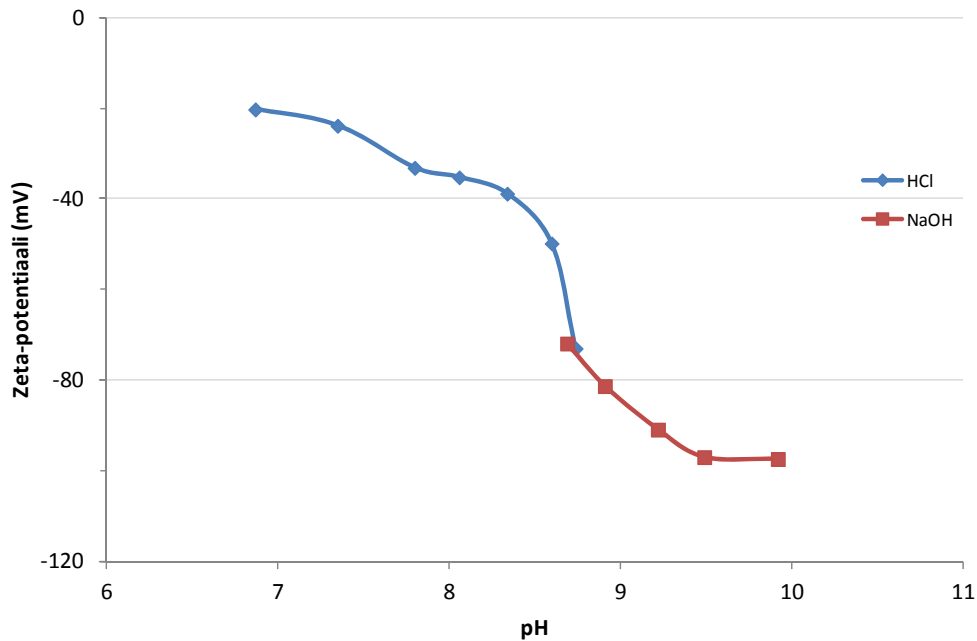
Talkkilietteen zeta-potentiaali oli kalsiumkarbonaatista ja titaanidioksidista poiketen negatiivinen arvojen ollessa välillä -72,5–80,4 mV. Suspension pH:n (keskiarvo 8,61) todettiin laskevan mittausten edetessä, mutta muutokset olivat niin pieniä, ettei niillä ollut vaikutusta zeta-potentiaalin. Johtokyvyn suuruus oli keskimäärin 337 $\mu\text{S}/\text{cm}$, jonka todettiin olevan riittävä analyysin toistettavuuden kannalta.

Kiintoaineen negatiivinen pintavaraus vaikeutti selkeästi anionisten dispergointiaineiden toimintaa. Zeta-potentiaalin muutokset jäivät kaikkien testattujen yhdisteiden kohdalla hyvin pieniksi, mikä saattoi johtua samanmerkkisten varausten aiheuttamasta puutteellisesta adsorptiosta tai partikkelien hydrofobisuudesta. Useimmissa tapauksissa dispersion pH-arvoa kohottavien apuaineiden todettiin lisäävän zeta-potentiaalin negatiivisuutta, kun taas kyseistä suuretta alentavien yhdisteiden havaittiin toimivan päinvastoin. Vastaavanlaiset muutokset olivat kuitenkin tavanomaisia myös silloin, kun zeta-potentiaalia säädettiin pelkästään hapon tai emäksen avulla. On siten todennäköistä, että käytettyjen apuaineiden dispergointikyky perustui talkin kohdalla vain niiden pH-arvoa säättävään ominaisuuteen. Zeta-potentiaalia vastakkaisiin suuntiin muuttaneista yhdisteistä tehokkaimpien joukkoon lukeutuivat C-3000A sekä C-3000B, joille mitatut tulokset annosmäärillä 0,6 % lietteen kuiva-ainemassasta olivat -85,0 mV ja -58,8 mV (kuva 32). Etyleeniglykolin kohdalla muutosta ei havaittu. Tulokset löytyvät liitteestä 3.



Kuva 32. Apuaineiden aiheuttamat muutokset talkkilietteen zeta-potentiaalissa.

Kuten edellä on mainittu, happamaan tai alkaliseen suuntaan tapahtuneella pH-säädöllä kyettiin vaikuttamaan talkkipartikkelien pintavaraukseen. Luvussa 7.4.4 esitetystä kokeesta suspensioon lisättiin tiipittäin 37 % HCl- ja 10 % NaOH-liuosta, minkä seurauksena zeta-potentiaali muuttui vastakkaisiin suuntiin (kuva 33).



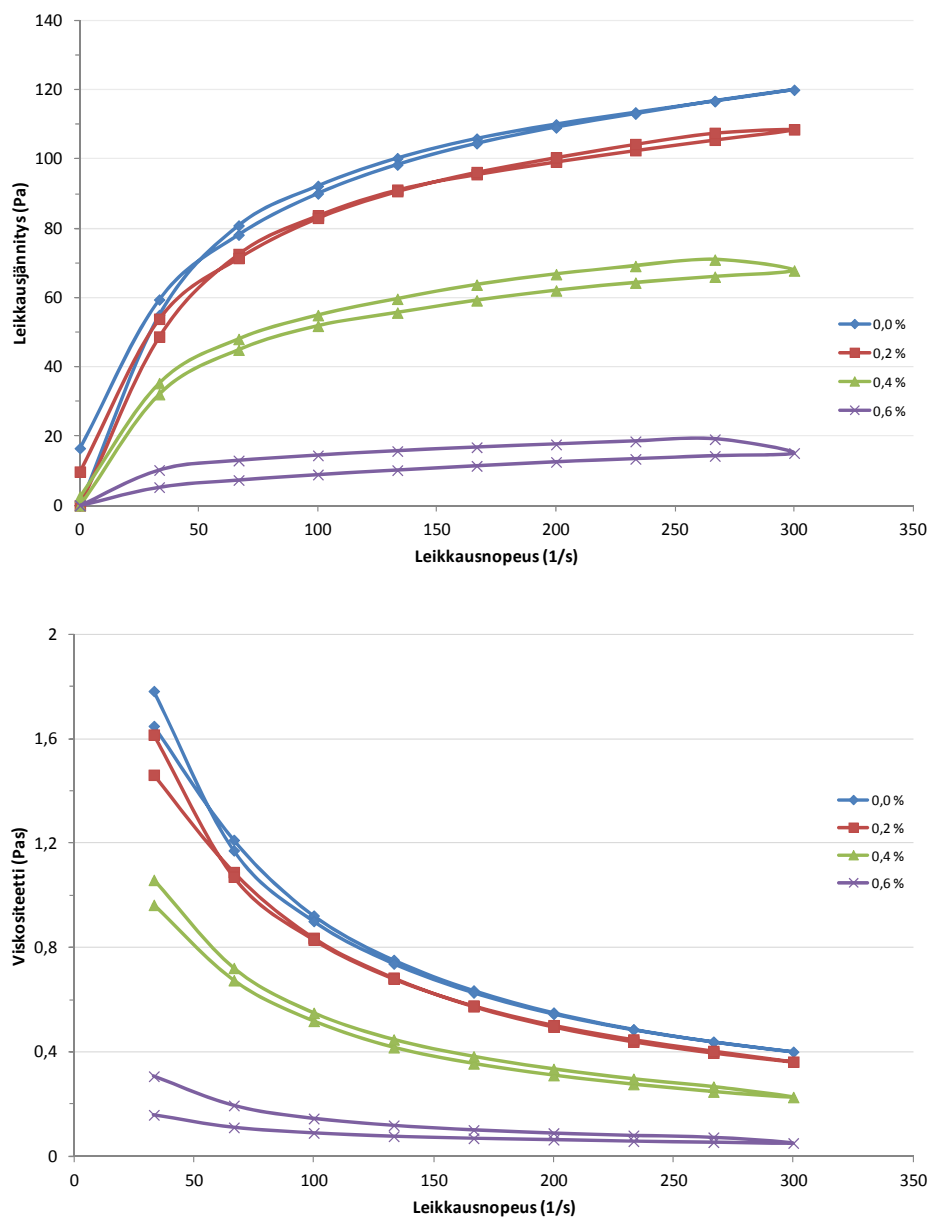
Kuva 33. pH-säädön vaikutus talkkisuspension zeta-potentiaaliin.

8.2 Viskositeetti

8.2.1 Kalsiumkarbonaatti

Natiivi kalkkikiviliete oli virtausominaisuuksiltaan pseudoplastinen ja sen viskositeetti vaihteli välillä 382–433 mPas leikkausnopeuden ollessa 300 s^{-1} . Viskositeetin havaittiin kohoavan vähitellen mittausten edetessä, minkä todennäköisenä syynä olivat luvussa 8.1.1 mainitut, suspension zeta-potentiaalia alentaneet kemialliset muutokset. Muita tuloksiin vaikuttaneita tekijöitä olivat määritysten aikana todetut lämpötilavaihtelut sekä kuivuneiden lietepaakkujen mahdollinen päätyminen mittauskammioon. Kyseisten muuttujien osuutta voitiin kuitenkin pitää vähäisenä.

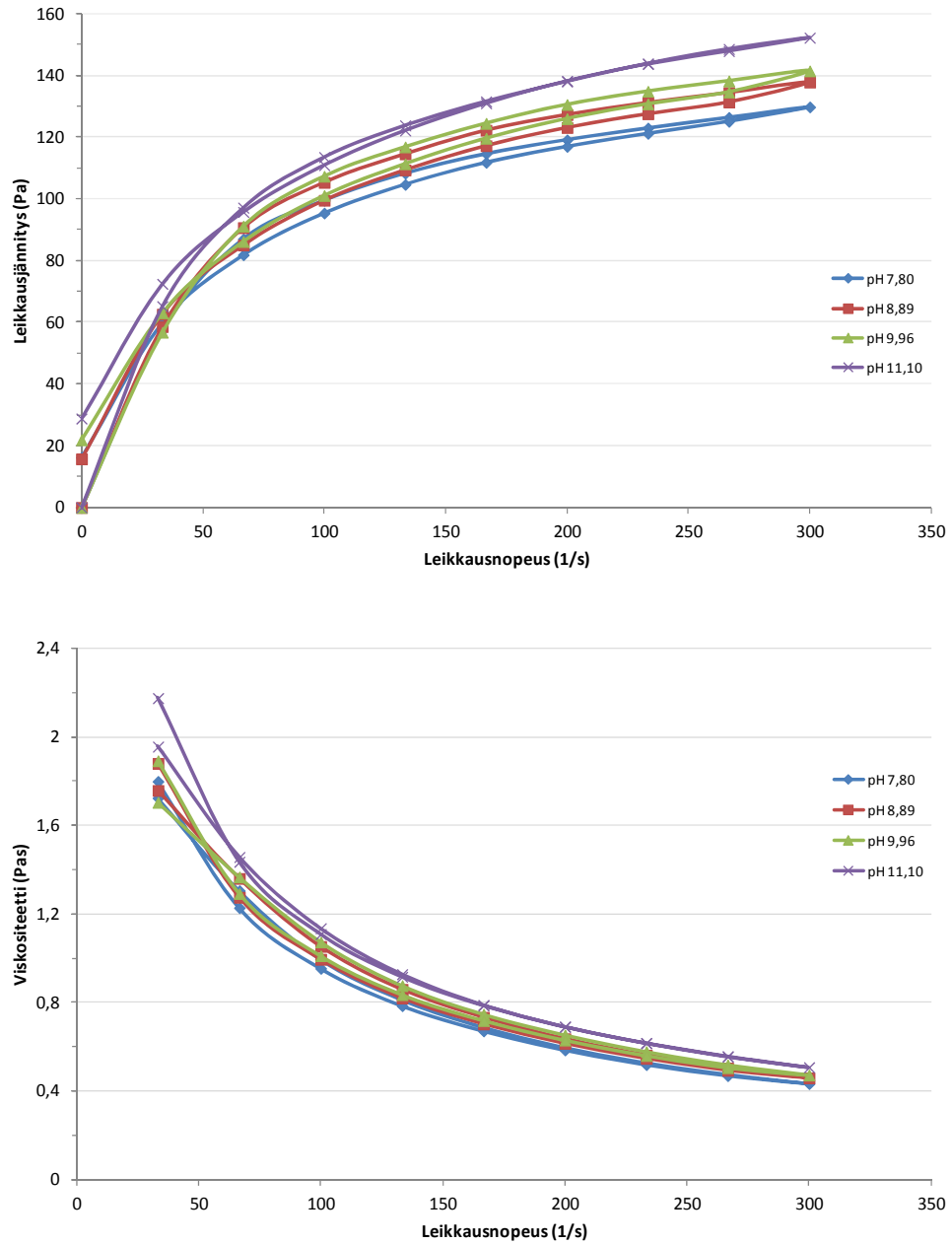
Kaikki tutkitut dispergointiaineet paransivat kalsiumkarbonaattilietteen virtausominaisuuksia. Tehokkaimmiksi yhdisteiksi osoittautuivat suspension pH-arvoa kohottaneet kolloidit (vrt. luku 8.1.1), jotka annoskoolla 0,6 % suspension kuiva-ainemassasta alensivat viskositeetin välille 50–119 mPas. Lietteiden pH-arvoa laskeneiden apuaineiden kohdalla vastaavat tulokset olivat vain 136–269 mPas. Voimakkaimmin viskositeettia pienentäneitä dispersantteja olivat esimerkiksi C-3000A (kuva 34), Colloid 207 ja Colloid 220. Viimeksi mainitun apuaineen tapauksessa 0,2 %:n annosmäärän havaittiin kuitenkin heikentävän dispersion virtausominaisuuksia. Syynä tähän saattoi olla zeta-potentiaalinen muutos lähelle isoelektristä pistettä, minkä seurauksena suspension stabiliteetti huonontui. Edellä mainittu lisäys alensi kalsiitin viskositeettia annoksia 0,4 % ja 0,6 % suhteellisesti vähemmän myös muita alkalisia dispergointiaineita käytettäessä. Ilmeisesti kyseiset yhdisteet kuitenkin kykenivät kolloidia 220 vahvempaan steeriseen stabilointiin (vrt. luku 5.3.1), minkä johdosta viskositeetti säilyi muokkaamatonta lietettä alhaisempana myös isoelektrisen pisteen läheisyydessä. Reometrillä saadut mittaustulokset on esitetty liitteessä 4.



Kuva 34. Yhdisteen C-3000A vaikutus kalkkikivilietteen leikkausjännitykseen (ylh.) ja viskositeettiin (alh.) leikkausnopeuden arvoilla 0–300 s⁻¹.

Lietteen pH-arvon vaikutusta kalsiittisuspension reologisiin ominaisuuksiin tutkittiin luvun 7.4.5 mukaisesti 10 % NaOH-liuoksen avulla. Viskositeetin havaittiin kohoavan pH:n nousun myötä (kuva 35), mikä aiheutui zeta-potentiaalın pienemisestä. Isoelektrisen pisteen läheisyydessä ($\zeta = -5,6$ mV ja pH = 11,10) suspension viskositeetiksi saatiin 507 mPas leikkausnopeuden arvolla 300 s⁻¹, mikä oli lähtötasoa 433 mPas jonkin verran korkeampi

tulos. Vertailuaineena käytetty etyleeniglykoli alensi viskositeettia puolestaan siten, että annoskoolle 0,6 % kuiva-aineesta mitattu arvo oli kyseisellä leikkausnopeudella 320 mPas.



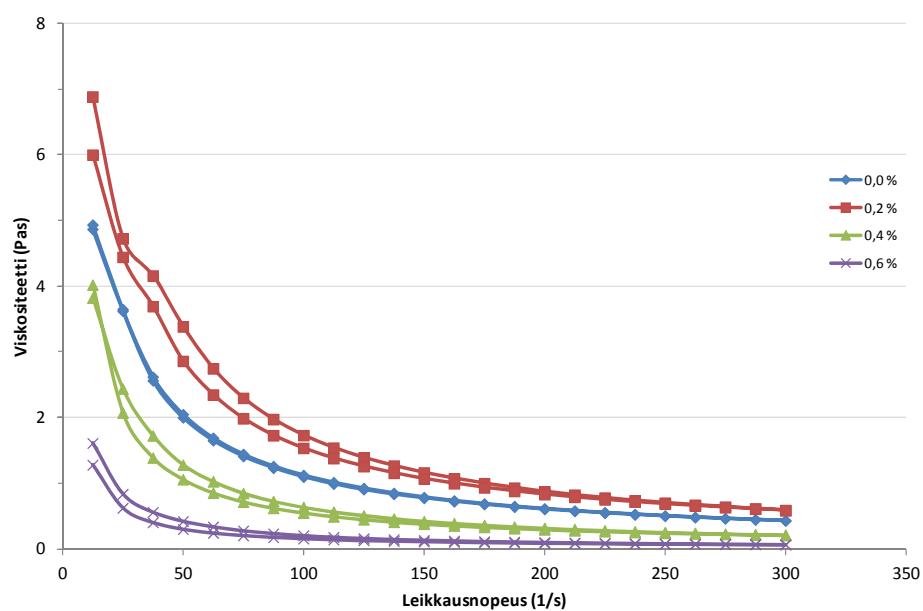
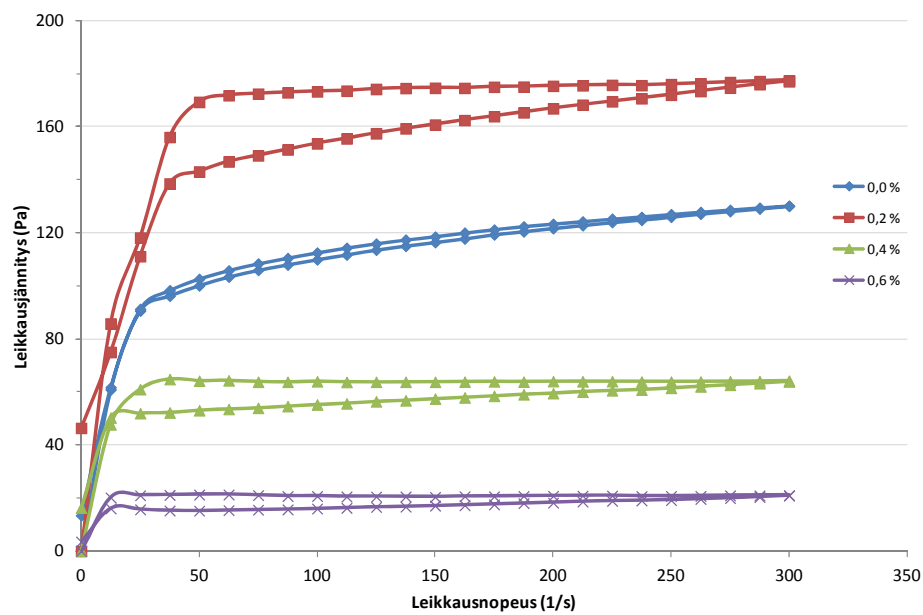
Kuva 35. Kalkkikivisuspension leikkausjännityksen (ylh.) ja viskositeetin (alh.) muutokset pH-säädön vaikutuksesta leikkausnopeuden arvoilla 0–300 s⁻¹.

8.2.2 Titaanidioksidi

Kemiallisesti muokkaamaton titaanidioksidisuspensio oli kalkkikiven tapaan leikkauksessa oheneva materiaali, jonka viskositeetti oli 402–462 mPas leikkausnopeuden ollessa 300 s^{-1} . Viskositeetissa ei havaittu systemaattista vaihtelua eri mittausarjojen välillä, vaan todetut erot aiheutuivat ilmeisesti näytteenottoon liittyvistä dispersion homogeenisuuden vaihteluista sekä edellä mainituista mittaustilanteiden epätarkkuuksista.

Negatiivisesti varautuneet dispergointiaineet vaikuttivat voimakkaasti myös titaanidioksidin reologiseen käyttäytymiseen. Kaikkien analysoitujen yhdisteiden kohdalla osuutta 0,2 % lietteen kiintoaineesta vastaavat annokset saivat aikaan selvän viskositeetin kohoamisen, jolloin arvon todettiin olevan suurimmillaan jopa 1095 mPas (Colloid 2640). Suspension pH-arvoa kohottavia yhdisteitä käytettäessä annokset 0,4 % ja 0,6 % riittivät alentamaan viskositeetin lähtötasoa alemmas, mutta happamien yhdisteiden tapauksissa virtausominaisuudet jäivät poikkeuksetta natiivia suspensiota heikommiksi. pH-arvoa eri suuntiin muuttaneet yhdisteet jakautuivat viskositeettia sääteleviltä ominaisuuksiltaan siten selkeästi kahteen ryhmään, vaikka kyseistä jakoa ei zeta-potentiaalimittausten perusteella pystytty havaitsemaan. Tehokkaimmin virtausominaisuuksia parantaneita dispergointiaineita olivat esimerkiksi LM-04-76-01 (kuva 36), Colloid 211 ja Colloid 220, joista ensin mainitulla apuaineella käsitellyn lietteen viskositeetit annoksilla 0,4 % ja 0,6 % olivat 214 mPas ja 70 mPas, kun leikkausnopeus oli 300 s^{-1} . Suurin käytetty etyleeniglykoliannos alensi viskositeetin puolestaan lukemaan 240 mPas. Mittaustulokset ovat liitteessä 5.

Kemiallisesti dispergoitujen suspensioiden viskositeettikäyrien todettiin myös vaihtelevan muodoiltaan sen mukaan, tapahtuivatko mittaukset kiihtyvässä vai hidastuvassa leikkauksessa. Kun leikkausnopeus kasvoi (mittauksen alkuvaihe), viskositeetti oli korkeampi kuin vastaavassa nopeudessa hidastuvan leikkauksen aikana (mittauksen loppuvaihe). Ilmiön taustalla saattoi olla ajan funktiona tapahtunut lietteen oheneminen (tikotropia), mutta ilman tarkempia tutkimuksia vakioidussa sekoitusnopeudessa tästä ei voitu olla varmoja.



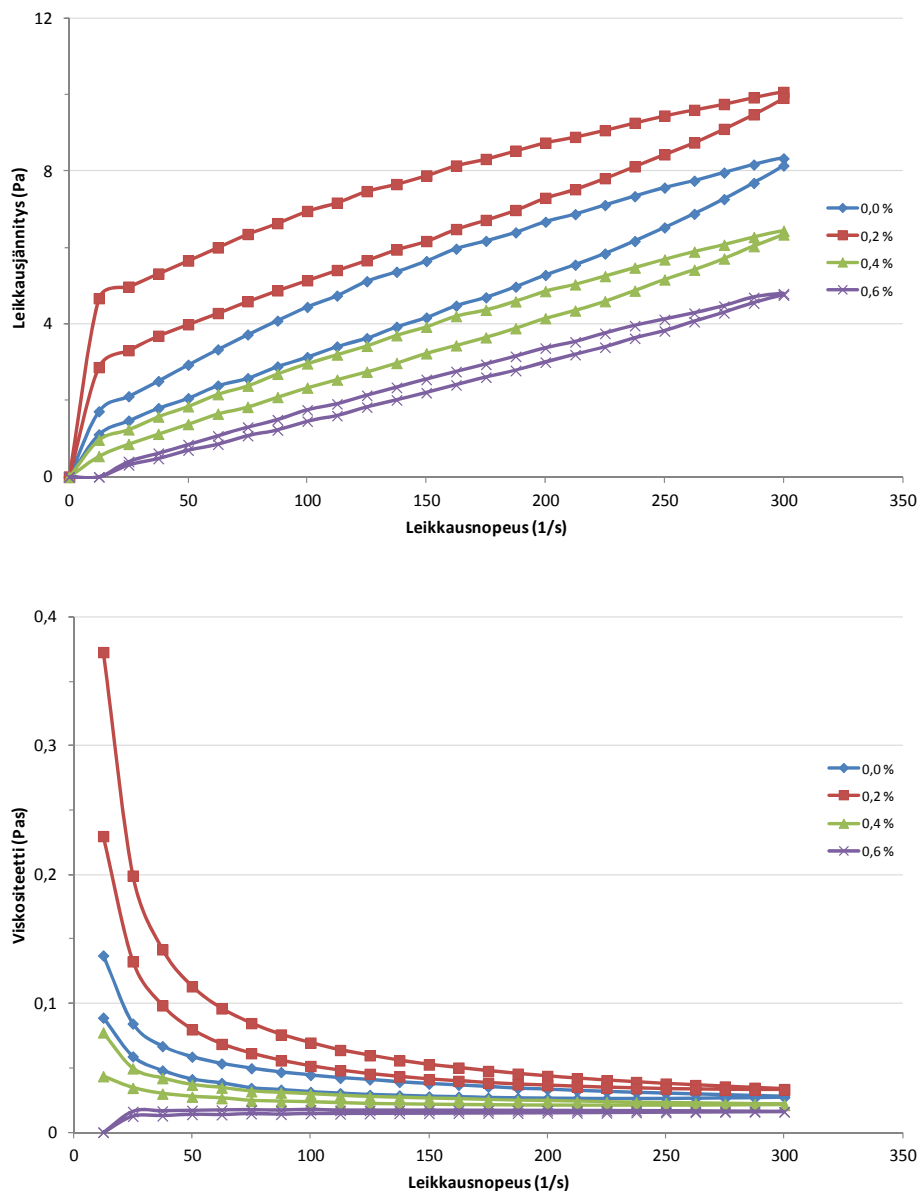
Kuva 36. Yhdisteen LM-04-76-01 vaikutus titaanidioksidilietteen leikkausjännitykseen (ylh.) ja viskositeettiin (alh.) leikkausnopeuden arvoilla 0–300 s⁻¹.

8.2.3 Talkki

Natiivissa muodossaan olleen talkkilietteen viskositeetiksi saatiin 25–29 mPas, kun leikkausnopeus oli suuruudeltaan 300 s⁻¹. Erot mittaussarjojen välillä olivat kalkkikiveen ja titaanidioksidiin verrattuna hyvin pieniä, mikä saattoi aiheutua CC48-sekoittimen CC25-

mallia paremmasta soveltuvuudesta helposti virtaavien fluidien analysointiin. Lisäksi sekoittimen ja näyttekammion pesuveden lämpötilaan kiinnitettiin erityistä huomiota, mikä saattoi osaltaan pienentää eroja. Alhaisilla leikkausnopeuden arvoilla ($0\text{--}100\text{ s}^{-1}$) talkkikuspension havaittiin ohenevan sekoituksen vaikutuksesta, mutta näitä suuremmalla leikkauksella virtausominaisuudet olivat likimain newtoniset. Sekoitusta hidastettaessa arvosta 300 s^{-1} arvoon 200 s^{-1} leikkausjännityksen muutoksissa oli havaittavissa jopa lievästi dilatanttia käytöstä. Titaanidioksidin tavoin talkin viskositeetti oli kiihtyvän leikkauksen aikana jonkin verran hidastuvaa sekoitusta korkeampi.

Tutkitut apuaineet vaikuttivat talkin virtausominaisuuksiin varsin vähän. Osuutta $0,2\%$ kiintoaineesta vastanneet dispersanttilisäykset saivat aikaan yleensä lievän viskositeetin kasvun, mitä seuranneiden annosten vaikutus riippui useimmiten siitä, oliko yhdiste pH-arvoa nostava vai laskeva. Lietteen pH-arvoa alkaliseen suuntaan säätäneet apuaineet laskivat viskositeetin lähtötasoa alemmas viimeistään osuutta $0,6\%$ vastanneen lisäyksen jälkeen, kun taas happamien yhdisteiden kohdalla dispersio pysyi lähes aina alkutilannetta jäykempänä kaikilla kokeilluilla annoksilla. Erot yhdisteiden välillä aiheutuivat todennäköisesti pH-muutosten vaikutuksesta zeta-potentiaaliin. Alhaisin viskositeetin arvo (16 mPas) saavutettiin C-3000A-yhdisteellä käyttämällä annoskokoa $0,6\%$ (kuva 37). Etyleeniglykolin kohdalla vastaava arvo oli 23 mPas . Tulokset löytyvät liitteestä 6.

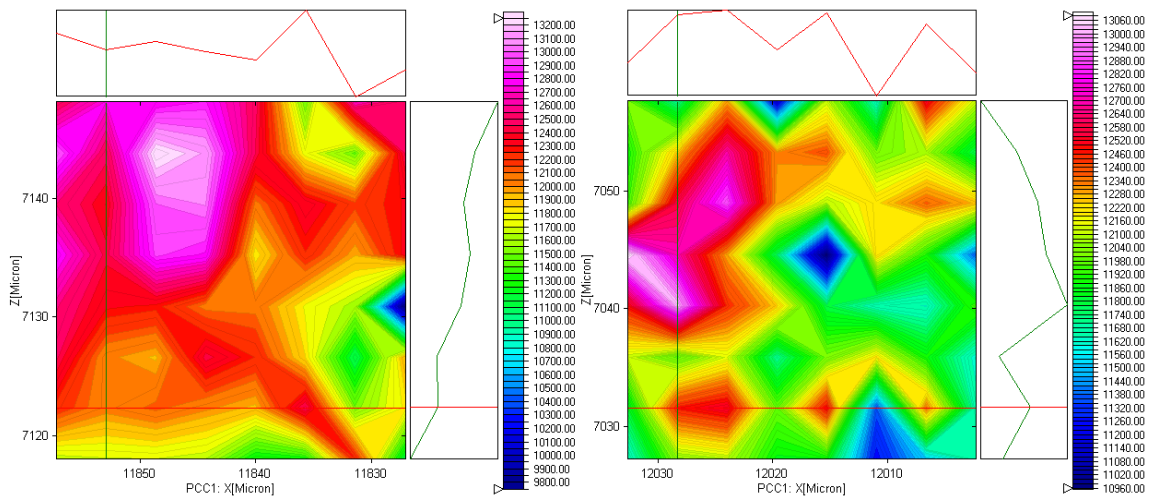


Kuva 37. Talkkisuspension leikkausjännityksen (ylh.) ja viskositeetin (alh.) muutokset yhdisteen C-3000A vaikutuksesta leikkausnopeuden arvoilla 0–300 s⁻¹.

8.3 Raman-mittaukset

Kuten luvussa 7.6 on todettu, lietemäisten kalsiumkarbonaattinäytteiden kuvantaminen Raman-mikroskoopilla osoittautui erittäin haasteelliseksi. Voimakastehoisen laserin sekä tiivisteltään heikkojen näyteastioiden käyttö yhdistettynä pitkiin mittausaikoihin aiheuttivat näytteiden kuivumista, jonka seurauksena kalsiitin alueella 1086 cm⁻¹ sijainneen piikin intensiteetti muuttui lähes säännönmukaisesti mittauksen edetessä tutkittavan alueen reunasta

toiseen (kuva 38, vasen). Ilmiön tärkeimpänä syynä pidettiin veden haihtumisesta johtuvaa kuiva-ainepitoisuuden kasvua, mutta tietyissä tapauksissa kuivumisen aiheuttama näytepinnan aleneminen saattoi olla niin voimakasta, että määrittäminen tapahtui osin pinnan yläpuolisesta ilmasta. Tällöin spektreissä havaittiin intensiteetin kynnysmäinen romahtaminen. Useiden koemittausten ansiosta intensiteettijakaumissa päästiin kuitenkin satunnaisesti hieman edellä mainittua tasaisempiin tuloksiin, jolloin spektreissä pystyttiin näkemään mahdollisesti agglomeroitumisesta aiheutuvia kalsiittikeskittymiä (kuva 38, oikea). Toistettavuusongelmien ja lietteille käyttökelpoisten näyteastioiden puutteen vuoksi jatkotutkimuksiin ei kuitenkaan ryhdytty.



Kuva 38. Kalsiitin Raman-intensiteetin (1086 cm^{-1}) vaihtelu $30 \times 30\ \mu\text{m}$ kokoisella alueella.

Kalkkikiven ja titaanidioksidin Raman-aktiivisuutta tutkittiin myös yksinkertaisten pistemittausten avulla. Lietemäisillä ja kuivatuilla kalsiitinäytteillä sekä käytetyllä referenssillä havaittiin piikit alueilla 712 cm^{-1} ja 1086 cm^{-1} (liite 7), mutta mainittavaa eroa muokkaamattoman ja kemiallisesti dispergoituneen näytteen välillä ei ollut. Uunissa kuivatun kalsiumkarbonaatin piikkien intensiteetti oli odotetusti vettä sisältäviä näytteitä suurempi, mutta kuitenkin selvästi referenssiä pienempi. Lisäksi korjaamattoman spektripohjan jatkuva kohoaminen pieniin aaltolukuihin siirryttäessä vaikeutti erityisesti kohdassa 712 cm^{-1} esiintyneen piikin näkymistä.

Titaanidioksidinäytteille tehdyissä vastaavissa kokeissa nähtiin hyvin voimakkaat piikit alueilla 142 cm^{-1} , 234 cm^{-1} , 446 cm^{-1} sekä 609 cm^{-1} . Näytetyyppien väliset intensiteettierot olivat pääosin edellä mainitun kaltaisia. Kohdassa 142 cm^{-1} olleen piikin todettiin tosin olevan kaikilla näytteillä samanlainen. Pelkän dispergointiaineen (Colloid 220) analysointi paljasti kyseisen yhdisteen piikkien olevan niin heikkoja, ettei niitä juuri pystynyt erottamaan pohjakohinasta. On kuitenkin mahdollista, että muilta apuaineilta olisi löytynyt tätä paremmin Raman-spektrissä näkyviä piikkejä.

8.4 Alkuainekoostumus ja hiukkaskoko

EDX-analyysi osoitti kalkkikiven koostuvan lähes täysin (99,5 %) rakenteelleen ominaisista alkuaineista, kalsiumista, hiilestä ja hapesta (liite 8). Kyseisten aineiden lisäksi näytteestä löydettiin epäpuhtauksina piitä ja magnesiumia osuudet 0,3 % ja 0,2 %. Titaanidioksidilla titaanin ja hapen yhteenlaskettu osuus oli vastaavasti 91,4 %, minkä ohella mineraali sisälsi 4,6 % hiiltä, 2,5 % typpeä sekä 1,5 % alumiinia. Talkille tyypillisten magnesiumin, piin ja hapen osuudeksi saatiin 95,5 % ja näiden alkuaineiden lisäksi kuivatusta lietteestä havaittiin löytyvän 2,1 % alumiinia, 2,0 % hiiltä sekä 0,4 % kalsiumia.

Mineraalilietenäytteistä kolme kertaa määritetyt hiukkaskoot olivat keskimäärin kalkkikivelle $0,6\ \mu\text{m}$ (liite 9), titaanidioksidille $0,3\ \mu\text{m}$ (liite 10) ja talkille $5,3\ \mu\text{m}$ (liite 11). Tulosten perusteella kaksi ensin mainittua materiaalia alittivat selvästi partikkelikoon $1\ \mu\text{m}$, jota pidetään usein van der Waals -vuorovaikutusten ja agglomeroitumisen merkittävän esiintymisen raja-arvona (vrt. luvut 4.1 ja 4.2). Talkki osoittautui sen sijaan huomattavan karkeakoosteiseksi mineraaliksi. Käytetty analyysimenetelmä ei kuitenkaan kerro, kuinka voimakkaasti paakkuuntuneita tutkitut hiukkaset olivat. Talkin partikkelikojakauma oli kalsiittiin ja titaanidioksidin verrattuna huomattavan laaja ulottuen selvästi alle $0,5\ \mu\text{m}$ olevista arvoista arvoon $23,74\ \mu\text{m}$, joka oli säädetty mittausalueen ylärajaksi. Agglomeroitumista pyrittiin estämään ultraäänilähteen ja jatkuvatoimisen näytekierroavulla, mutta on todennäköistä, että ehjiä flokkeja päätyi analysaattorille asti.

9 Yhteenveto

Tutkimuksiin valitut anioniset dispergointiaineet vaikuttavat pääosin tehokkaasti kalsiumkarbonaatti- ja titaanidioksidilietteiden pintavaraukseen ja reologisiin ominaisuuksiin. Erityisesti kalsiitin kohdalla jo osuutta 0,2 % kiintoaineen massasta vastaava dispersanttilisäys parantaa virtausominaisuuksia, vaikka kyseinen annostelu laskee zeta-potentiaalin usein lähelle isoelektristä pistettä. Titaanidioksidia dispergoitaessa viskositeetin lasku edellyttää annostelua 0,4–0,6 %, joka on myös kalsiitin käytön kannalta toimivin määrä. Talkkisuspensioiden tapauksessa johdonmukaisten tulosten saanti on hyvin vaikeaa, mihin vaikuttavat sekä materiaalin anioninen pintavaraus että hydrofobinen luonne. Näyttääkin siltä, että ennen dispergointiaineiden käyttöä hydrofobisuus tulisi poistaa esimerkiksi pH-säädön ja CMC:n avulla. Edellä mainituille mineraaleille parhaiten soveltuvia apuaineita ovat pH-tasoa kohottavat yhdisteet, kuten C-3000A, Colloid 220 ja LM-04-76-01, joiden tehokkuus perustunee osin pH:n laskun aiheuttamaan zeta-potentiaalin negatiivisuuden vahvistumiseen.

Lietemäisten näytteiden Raman-mikroskoopilla tapahtuva kuvantaminen on hyvin vaikeaa ilman tarkoitukseen suunniteltuja näyteastioita. Toimivan astian tulisi olla kannellinen ja niin tiivis, ettei lämpenevä näyte kuivuisi mittauslaserin vaikutuksesta. Raman-aktiivisten kalsiumkarbonaatin sekä titaanidioksidin kuvantaminen ja mineraalikeskittymien (agglomeraattien) havaitseminen näyttää kuitenkin mahdolliselta. Jatkotutkimusten kannalta olisikin tärkeää selvittää kyseisen menetelmän soveltuvuus dispersioiden stabiliteetin analysointiin.

10 Kirjallisuusviitteet

1. Lukkarinen, T., *Mineraalitekniikka osa I: Mineraalien hienonnus*, Insinööritieto Oy, Helsinki, 1984, 47–242.
2. Wang, Y., Forssberg, E., Enhancement of energy efficiency for mechanical production of fine and ultra-fine particles in comminution, *China Particuol.*, 5(2007)193–201.
3. Stein, J., Ultrafine dry grinding with media mills, *Powder Bulk Eng.*, 17(6)(2005)1–6.
4. Suzuki, K. ja Kuwahara, Y., Effects of fluids on vibration ball mill grinding, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 19(3)(1986)191-195.
5. Shi, F.N. ja Napier-Munn, T.J., Effects of slurry rheology on industrial grinding performance, *Int. J. Miner. Process.*, 65(3–4)(2002)125–140.
6. Banini, G.A. ja Bearman, R.A., Application of fuzzy cognitive maps to factors affecting slurry rheology, *Int. J. Miner. Process.*, 52(4)(1998)233–244.
7. Mende, S., Stenger, F., Peukert, W. ja Schwedes J., Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills, *Powder Technol.*, 132(1)(2003)64–73.
8. Samanli, S., Cuhadaroglu, D., Ucbas, Y. ja Ipek, H., Investigation of breakage behavior of coal in a laboratory-scale stirred media mill, *Int. J. Coal Prep. Util.*, 30(1)(2010)20–31.
9. Kwade, A., Wet comminution in stirred media mills – research and its practical application, *Powder Technol.*, 105(1–3)(1999)14–20.
10. Orr Jr., C., Size reduction. Kirjassa: Mark, H.F., McKetta Jr., J.J., Othmer, D.F. ja Standen, A. (toim.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 18*, 2. painos, John Wiley & Sons, New York, USA, 1969, s. 324–350.
11. Earle, R.L. ja Earle, M.D., *Unit Operations in Food Processing*, Internet-painos, The New Zealand Institute of Food Science & Technology, Uusi-Seelanti, 2004.
12. Wills, B.A. ja Napier-Munn, T.J., *Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*, 7. painos, Butterworth-Heinemann, Burlington, USA, 2006, s. 146–147.
13. He, M., Wang, Y. ja Forssberg E., Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review, *Powder Technol.*, 147(1–3)(2004)94–112.
14. Partyka, T. ja Yan, D., Fine grinding in a horizontal ball mill, *Miner. Eng.*, 20(2007)320–326.

15. Celep, O., Aslan, N., Alp, I. ja Taşdemir G., Optimization of some parameters of stirred mill for ultra-fine grinding of refractory Au/Ag ores, *Powder Technol.*, 208(1)(2011)121–127.
16. Becker, J.E., Stirred ball mills, http://www.unionprocess.com/tech_papers/Stirred%20Ball%20Mills.pdf, Union Process, (luettu 22.6.2011).
17. Anon., Size reduction with Planetary Ball Mills, http://www.retsch.com/dltmp/www/115997-0eae732a479e/brochure_planetary_ball_mills_en.pdf, Retsch GmbH, (luettu 17.5.2011).
18. Yang, R.Y., Jayasundara, C.T., Yu, A.B. ja Curry D., DEM simulation of the flow of grinding media in IsaMill, *Miner. Eng.*, 19(2006)984–994.
19. Stamboliadis, E.Th., A contribution to the relationship of energy and particle size in the comminution of brittle particulate materials, *Miner. Eng.*, 15(2002)707–713.
20. Stamboliadis, E.Th., The energy distribution theory of comminution specific surface energy, mill efficiency and distribution mode, *Miner. Eng.*, 20(2007)140–145.
21. Bond, F.C., Mineral beneficiation – The third theory of comminution, <http://tinyurl.com/66zo8og>, Onemine.org, (luettu 16.5.2011).
22. Barnes, H.A., Hutton, J.F. ja Walters, K., *An Introduction to Rheology*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Alankomaat, 1989, 199 s.
23. He, M., Wang, Y. ja Forssberg E., Parameter effects on wet ultrafine grinding of limestone through slurry rheology in a stirred media mill, *Powder Technol.*, 161(1)(2006)10–21.
24. Stenger, F., Mende, S., Schwedes, J. ja Peukert W., Nanomilling in stirred media mills, *Chem. Eng. Sci.*, 60(2005)4557–4565.
25. Bernhardt, C., Reinsch, E. ja Husemann K., The influence of suspension properties on ultra-fine grinding in stirred ball mills, *Powder Technol.*, 105(1–3)(1999)357–361.
26. Goto, S., Time-dependence of particle size during comminution and a scale-up procedure for stirred media mills, *Adv. Powder Technol.*, 21(3)(2010)310–319.
27. White, F.M., *Fluid Mechanics*, 3. painos, McGraw-Hill, New York, USA, 1994, 736 s.
28. Castellan, G.W., *Physical Chemistry*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, USA, 1970, s. 77.
29. Atkins, P. ja de Paula J., *Atkins' Physical Chemistry*, 8. painos, Oxford University Press, Italia, 2006, 1064 s.
30. Tangsathitkulchai, C., Effect of medium viscosity on breakage parameters of quartz in a laboratory ball-mill, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(2004)2104–2112.

31. Tamblyn, J.R., *Analysis of Energy Requirements in Stirred Media Mills*, väitöskirja, The University of Birmingham, College of Engineering and Physical Sciences, School of Chemical Engineering, Birmingham, Iso-Britannia, 2009.
32. Yue, J. ja Klein, B., Influence of rheology on the performance of horizontal stirred mills, *Miner. Eng.*, 17(2004)1169–1177.
33. Yang, H.G., Li, C.Z., Gu, H.C. ja Fang, T.N., Rheological behavior of titanium dioxide suspensions, *J. Colloid Interface Sci.*, 236(1)(2001)96–103.
34. Logos, C. ja Nguyen Q.D., Effect of particle size on the flow properties of a South Australian coal-water slurry, *Powder Technol.*, 88(1)(1996)55–58.
35. Yuan, J. ja Murray, H.H., The importance of crystal morphology on the viscosity of concentrated suspensions of kaolins, *Appl. Clay Sci.*, 12(3)(1997)209–219.
36. Mikulášek, P., Wakeman, R.J. ja Marchant, J.Q., The influence of pH and temperature on the rheology and stability of aqueous titanium dioxide dispersions, *Chem. Eng. J.*, 67(2)(1997)97–102.
37. Prestidge, C.A., Rheological investigations of galena particle interactions, *Colloids Surf., A*, 126(2–3)(1997)75–83.
38. Morris, G.E., Skinner, W.A., Self, P.G. ja Smart, R.St.C., Surface chemistry and rheological behavior of titania pigment suspensions, *Colloids Surf., A*, 155(1)(1997)27–41.
39. Roberts, J.C., *The Chemistry of Paper*, The Royal Society of Chemistry, Gateshead, Iso-Britannia, 1996, s. 95.
40. Lemke T., Bagusat F., Köhnke, K., Husemann, K. ja Mögel, H.-J., Time dependent viscosity of concentrated alumina suspensions, *Colloids Surf., A*, 150(1–3)(1999)283–287.
41. Sommer, M., Stenger, F., Peukert, W. ja Wagner N.J., Agglomeration and breakage of nanoparticles in stirred media mills – a comparison of different methods and models, *Chem. Eng. Sci.*, 61(1)(2006)135–148.
42. Fadda, S., Cincotti, A., Concas, A., Pisu, M. ja Cao, G., Modelling breakage and reagglomeration during fine dry grinding in ball milling devices, *Powder Technol.*, 194(3)(2009)207–216.
43. Hennart, S.L.A., Wildeboer, W.J., van Hee, P. ja Meesters, G.H.M., Stability of particle suspensions after fine grinding, *Powder Technol.*, 199(3)(2010)226–231.
44. Eklund, D. ja Lindström, T., *Paper Chemistry – An Introduction*, DT Paper Science Publications, Kauniainen, Suomi, 1991, 305 s.

45. Ahlgren, J., Coating dispersants. Kirjassa: Lehtinen, E., (toim), *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Gummerus Printing, Jyväskylä, Suomi, 2000, s. 305–313.
46. Scott, W.E., *Principles of Wet End Chemistry*, 2. painos, TAPPI Press, Atlanta, USA, 1996, 185 s.
47. Brown, T.L., LeMay Jr., H.E., Bursten, B.E. ja Murphy, C.J., *Chemistry – The Central Science*, 11. painos, Pearson Education, New Jersey, USA, 2009, s. 439–446.
48. Overney, R.M., Intermolecular and surface forces, http://courses.washington.edu/overney/ChemE554_Course_Mat/course_material/surface_forces.pdf, University of Washington, Seattle, USA, (luettu 10.6.2011).
49. McMurry, J. ja Fay, R.C., *Chemistry*, 4. painos, Pearson Education, New Jersey, USA, 2004, 385–388.
50. Roberts, J.C., *Paper Chemistry*, 2. painos, Blackie Academic & Professional, Lontoo, Iso-Britannia, 1996, 267 s.
51. Smirnov, S.N., Electric double layer, http://web.nmsu.edu/~snsn/classes/chem435/Lab14/double_layer.html, New Mexico State University, Department of Chemistry and Biochemistry, Las Cruces, USA, (luettu 15.6.2011).
52. Cao, G., 2.4. Electrostatic stabilization, 2.5. Steric stabilization, http://depts.washington.edu/solgel/pages/courses/MSE_502/Electrostatic_Stabilization.html, University of Washington, Seattle, USA, (luettu 15.6.2011).
53. Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., Kervadec, D. ja Haussonne J.-M., Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19(6–7)(1999)1017–1021.
54. Huggenberger, L., Arnold, M. ja Köster, H.-H., Ground calcium carbonate. Kirjassa: Lehtinen, E., (toim), *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Gummerus Printing, Jyväskylä, Suomi, 2000, s. 95–103.
55. Knuutinen, J., Paperikemia KEMS603, luentomateriaali, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, soveltavan kemian osasto, Jyväskylä, 2009.
56. Drage, G. ja Tamms, O., Kaolin. Kirjassa: Lehtinen, E., (toim), *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Gummerus Printing, Jyväskylä, Suomi, 2000, s. 69–89.
57. Alatalo, M. ja Heikkilä, K., Titanium dioxide. Kirjassa: Lehtinen, E., (toim), *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Gummerus Printing, Jyväskylä, Suomi, 2000, s. 121–137.

58. Boisvert, J.-P., Persello, J., Castaing, J.-C. ja Cabane, B., Dispersion of alumina-coated TiO₂ particles by adsorption of sodium polyacrylate, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 178(2001)187–198.
59. Diebold, U., The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.*, 48(5–8)(2003)53–229.
60. Anon., Dispersion (in polymer chemistry), <http://old.iupac.org/publications/compendium/D.html>, IUPAC Compendium of chemical terminology, (luettu 5.7.2011).
61. Kamiya, H. ja Iijima, M., Surface modification and characterization for dispersion stability of inorganic nanometer-scaled particles in liquid media, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 11(4)(2010)1–7.
62. Greenwood, R., Rowson N., Kingman, S. ja Brown, G., A new method for determining the optimum dispersant concentration aqueous grinding, *Powder Technol.*, 123(2–3)(2002)199–207.
63. Klimpel, R.R. ja Manfroy W., Chemical grinding aids for increasing throughput in the wet grinding of ores, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17(4)(1978)518–523.
64. Klimpel, R.R., The selection of wet grinding chemical additives based on slurry rheology control, *Powder Technol.*, 105(1–3)(1999)430–435.
65. He, M. ja Forssberg, E., Influence of slurry rheology on stirred media milling of quartzite, *Int. J. Miner. Process.*, 84(1–4)(2007)240–251.
66. Anon., Ciba Dispex A40 / Dispex N40, Amrit Chem, http://www.amritchm.com/DISPEX_A40.pdf, (luettu 14.7.2011).
67. Zheng, J., Harris, C.C. ja Somasundaran, P., The effect of additives on stirred media milling of limestone, *Powder Technol.*, 91(3)(1997)173–179.
68. Hasegawa, M., Kimata, M., ja Yaguchi, M., Effect and behavior of liquid additive molecules in dry ultrafine grinding of limestone, *KONA*, 24(2006)213–221.
69. Vorobiev, E., Mouroko-Mitoulou, T. ja Soua, Z., Precoat filtration of a deflocculated mineral suspension in the presence of a dispersant, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 251(1–3)(2004)5–17.
70. Stenkamp, V.S. ja Berg, J.C., The role of long tails in steric stabilization and hydrodynamic layer thickness, *Langmuir*, 13(14)(1997)3827–3832.
71. Ravishankar, S.A., Pradip ja Khosla, N.K., Selective flocculation of iron oxide from its synthetic mixtures with clays: a comparison of polyacrylic and starch polymers, *Int. J. Miner. Process.*, 43(3–4)(1995)235–247.

72. Hierrezuelo, J., Sadeghpour, A., Szilagyi, I., Vacarro, A. ja Borkovec, M., Electrostatic stabilization of charged colloidal particles with adsorbed polyelectrolytes of opposite charge, *Langmuir*, 26(19)(2010)15109–15111.
73. Fritz, G., Schädler, V., Willenbacher, N. ja Vagner, N.J., Electrosteric stabilization of colloidal dispersions, *Langmuir*, 18(16)(2002)6381–6390.
74. Shi, F.N. ja Napier-Munn, T.J., Measuring the rheology of slurries using an on-line viscometer, *Int. J. Miner. Process.*, 47(3–4)(1996)153–176.
75. Jillavenkatesa, A., Dapkunas, S.J. ja Lum, L.-S.H., *Particle Size Characterization*, Special Publication 960–1, National Institute of Standards and Technology, Washington, USA, 2001, 164 s.
76. Anon., Zetasizer molecular size, molecular weight, zeta potential analyzers, <http://www.malvern.com/LabEng/products/zetasizer/zetasizer.htm>, Malvern Instruments, (luettu 26.7.2011).
77. Pakkanen, H., Soveltavan kemian tutkimusmetodiikka KEMS604, luentomateriaali, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, soveltavan kemian osasto, Jyväskylä, 2010, s. 83–115.
78. Kawatra, S.K., Bakshi, A.K. ja Miller Jr., T.E., Rheological characterization of mineral suspensions using a vibrating sphere and a rotational viscometer, *Int. J. Miner. Process.*, 44–45(1996)155–165.
79. Zheng, J., Harris, C.C. ja Somasundaran, P., A study on grinding and energy input in stirred media mills, *Powder Technol.*, 86(2)(1996)171–178.
80. Anon., Operating manual: Laser particle sizer “analysette 22” ECONOMY, Fritsch GmbH, 29 s.
81. Anon., Brookfield viscometers/rheometers catalog 2002, Brookfield Engineering Laboratories, Inc., 68 s.
82. Anon., Operation manual: Mutek SZP-10 System zeta potential, BTG Instruments GmbH, 50 s.
83. Piltonen, P., suullinen tiedonanto, 10.1.2012.
84. Saari, J., suullinen tiedonanto, 10.1.2012.
85. Cherukuri, S.B., Talc slurry dispersion, US 6,267,811 B1, Jul. 31., 2001.

11 Liitteet

- LIITE 1: Kalsiumkarbonaattilietteen zeta-potentiaalin muutokset dispergointiaineiden ja natriumhydroksidin vaikutuksesta (3 sivua)
- LIITE 2: Titaanidioksidilietteen zeta-potentiaalin muutokset dispergointiaineiden vaikutuksesta (3 sivua)
- LIITE 3: Talkkilietteen zeta-potentiaalin muutokset dispergointiaineiden, vetykloridihapon ja natriumhydroksidin vaikutuksesta (3 sivua)
- LIITE 4: Kalsiumkarbonaattilietteen viskositeetin muutokset dispergointiaineiden ja natriumhydroksidin vaikutuksesta (16 sivua)
- LIITE 5: Titaanidioksidilietteen viskositeetin muutokset dispergointiaineiden vaikutuksesta (15 sivua)
- LIITE 6: Talkkilietteen viskositeetin muutokset dispergointiaineiden vaikutuksesta (15 sivua)
- LIITE 7: Kalsiumkarbonaatin, titaanidioksidin ja apuaineen Colloid 220 Raman-spektrit (3 sivua)
- LIITE 8: Kalsiumkarbonaatin, titaanidioksidin ja talkin alkuainekoostumus (3 sivua)
- LIITE 9: Kalsiumkarbonaatin hiukkaskoko (3 sivua)
- LIITE 10: Titaanidioksidin hiukkaskoko (3 sivua)
- LIITE 11: Talkin hiukkaskoko (3 sivua)

Sample name	Dosage [%]	Zeta Potential [mV]	Potential [mV]	Conductivity [mS/cm]	Pressure [bar]	pH
Colloid 207 KAP 45 %	0	113.9	4.848	0.558	0.198	7.92
	0.2	4.6	0.187	0.634	0.199	8.25
	0.4	-95.5	-3.606	0.770	0.199	8.72
Colloid 211 43 %	0.6	-149.3	-5.246	0.915	0.201	9.20
	0	109.2	4.733	0.551	0.201	7.99
	0.2	-0.6	-0.023	0.628	0.199	8.32
Colloid 220 42 %	0.4	-97.4	-3.653	0.757	0.197	8.87
	0.6	-147.0	-5.053	0.914	0.196	9.36
	0	107.4	4.547	0.570	0.198	7.91
Colloid 240 43 %	0.2	7.3	0.297	0.620	0.198	8.29
	0.4	-91.9	-3.511	0.735	0.198	8.76
	0.6	-153.7	-5.458	0.860	0.197	9.34
Colloid 2332 43,4 %	0	97.9	4.405	0.490	0.200	7.88
	0.2	13.0	0.562	0.552	0.201	8.19
	0.4	-68.8	-2.795	0.648	0.200	8.58
Colloid 2640 KAP 47,8 %	0.6	-138.8	-5.190	0.797	0.201	9.15
	0	105.8	4.592	0.541	0.200	7.92
	0.2	-0.6	-0.022	0.641	0.197	8.26
Colloid 2640B KAP 45,6 %	0.4	-80.1	-3.047	0.749	0.199	8.63
	0.6	-138.1	-4.921	0.879	0.200	9.19
	0	106.2	4.573	0.561	0.201	7.91
Colloid 2640B KAP 45,6 %	0.2	30.9	1.231	0.662	0.198	7.60
	0.4	-19.7	-0.750	0.739	0.197	7.42
	0.6	-49.8	-1.829	0.817	0.199	7.35
Colloid 2640B KAP 45,6 %	0	107.9	4.565	0.569	0.198	7.84
	0.2	20.7	0.829	0.645	0.197	7.83
	0.4	-36.6	-1.388	0.752	0.198	7.81
0.6	-77.8	-2.821	0.838	0.199	7.80	

Sample name	Dosage [%]	Zeta Potential [mV]	Potential [mV]	Conductivity [mS/cm]	Pressure [bar]	pH
C-3000A 41 % pH 7,4	0	102.0	4.372	0.558	0.199	7.86
	0.2	8.6	0.349	0.636	0.198	8.16
	0.4	-92.0	-3.475	0.758	0.198	8.80
C-3000B 58 % pH 2,7	0.6	-155.0	-5.509	0.869	0.198	9.36
	0	93.7	3.956	0.555	0.196	7.83
	0.2	14.9	0.574	0.718	0.197	7.26
Kemguard 2253S 48,2 %	0.4	-22.6	-0.808	0.852	0.198	7.05
	0.6	-46.8	-1.573	0.961	0.197	6.95
	0	104.3	4.395	0.565	0.197	7.82
Etyleeniglykoli 99,5 %	0.2	21.9	0.846	0.714	0.197	8.03
	0.4	-25.8	-0.924	0.859	0.198	8.20
	0.6	-68.0	-2.206	1.033	0.197	8.46
LM-04-76-01 KAP 45 %	0	98.8	4.119	0.583	0.197	7.84
	0.2	102.3	4.254	0.592	0.198	7.83
	0.4	103.4	4.242	0.585	0.194	7.83
LM-04-76-03 KAP 45,2 %	0.6	103.8	4.331	0.585	0.197	7.83
	0	105.4	4.332	0.602	0.197	7.76
	0.2	-3.0	-0.118	0.689	0.201	8.07
LM-04-76-06 KAP 42,8 %	0.4	-76.2	-2.779	0.813	0.197	8.41
	0.6	-129.0	-4.359	0.951	0.197	8.91
	0	98.1	4.089	0.589	0.198	7.84
LM-04-76-03 KAP 45,2 %	0.2	12.9	0.517	0.660	0.198	8.01
	0.4	-53.7	-2.020	0.743	0.196	8.16
	0.6	-110.2	-3.940	0.835	0.196	8.39
LM-04-76-06 KAP 42,8 %	0	98.1	4.073	0.588	0.197	7.87
	0.2	32.1	1.268	0.676	0.198	7.59
	0.4	-8.1	-0.302	0.769	0.198	7.46
0.6	-34.2	-1.230	0.855	0.199	7.35	

LIITE 1 (3)

Sample name	Dosage [%]	Zeta Potential [mV]	Potential [mV]	Conductivity [mS/cm]	Pressure [bar]	pH
LM-04-76-07 KAP 38,6 %	0	104.3	4.321	0.593	0.197	7.80
	0.2	50.9	2.074	0.644	0.200	7.59
	0.4	28.4	1.123	0.693	0.200	7.52
	0.6	-1.9	-0.071	0.740	0.197	7.44
	-	90.5	3.686	0.607	0.195	7.80
	-	65.0	2.653	0.621	0.197	8.89
NaOH	-	45.8	1.807	0.664	0.196	9.96
	-	-5.6	-0.170	1.145	0.196	11.10
	-	-	-	-	-	-

Sample name	Dosage [%]	Zeta Potential [mV]	Potential [mV]	Conductivity [mS/cm]	Pressure [bar]	pH
Colloid 207 KAP 45 %	0	89.3	5.193	0.144	0.198	7.32
	0.2	-67.7	-2.614	0.715	0.198	7.86
	0.4	-80.6	-2.722	0.970	0.198	8.07
Colloid 211 43 %	0.6	-85.4	-2.724	1.100	0.200	8.14
	0	78.4	4.717	0.120	0.201	7.37
	0.2	-53.6	-2.166	0.643	0.198	7.99
Colloid 220 42 %	0.4	-91.5	-2.909	1.091	0.198	8.17
	0.6	-91.3	-2.637	1.310	0.199	8.34
	0	90.6	5.240	0.143	0.197	7.41
Colloid 240 43 %	0.2	-76.3	-2.907	0.745	0.198	8.01
	0.4	-87.7	-3.092	0.899	0.200	8.10
	0.6	-101.8	-3.168	1.139	0.199	8.27
Colloid 2332 43,4 %	0	90.0	5.199	0.139	0.196	7.35
	0.2	-59.6	-2.457	0.623	0.200	7.89
	0.4	-78.7	-2.801	0.861	0.198	8.12
Colloid 2640 KAP 45,6 %	0.6	-88.4	-2.850	1.024	0.195	8.17
	0	91.1	5.268	0.153	0.199	7.40
	0.2	-74.3	-2.867	0.712	0.197	8.00
Colloid 2640B KAP 47,8 %	0.4	-88.7	-2.896	1.048	0.200	8.14
	0.6	-92.4	-2.754	1.227	0.198	8.19
	0	89.0	5.168	0.140	0.197	7.34
Colloid 2640B KAP 45,6 %	0.2	-39.7	-2.052	0.296	0.200	7.37
	0.4	-122.8	-5.970	0.383	0.201	7.06
	0.6	-143.9	-6.609	0.468	0.201	6.91
Colloid 2640B KAP 45,6 %	0	88.4	5.176	0.147	0.200	7.32
	0.2	-68.0	-3.262	0.395	0.200	7.64
	0.4	-100.5	-3.853	0.723	0.197	7.70
0.6	-106.3	-3.789	0.885	0.201	7.55	

Sample name	Dosage [%]	Zeta Potential [mV]	Potential [mV]	Conductivity [mS/cm]	Pressure [bar]	pH
C-3000A 41 % pH 7,4	0	89.4	5.164	0.143	0.197	7.32
	0.2	-63.8	-2.559	0.669	0.200	7.85
	0.4	-86.9	-2.880	1.007	0.199	8.11
C-3000B 58 % pH 2,7	0.6	-94.4	-2.871	1.180	0.198	8.17
	0	88.8	5.147	0.146	0.198	7.32
	0.2	-51.1	-2.656	0.270	0.197	6.77
Kemguard 2253S 48,2 %	0.4	-107.9	-5.234	0.372	0.199	6.32
	0.6	-130.1	-5.862	0.478	0.199	6.16
	0	90.2	5.212	0.148	0.198	7.32
Ety/eeniglykooli 99,5 %	0.2	-33.3	-1.285	0.749	0.201	7.63
	0.4	-43.8	-1.350	1.179	0.201	7.71
	0.6	-51.3	-1.355	1.519	0.198	7.72
LM-04-76-01 KAP 45 %	0	89.7	5.202	0.148	0.199	7.33
	0.2	94.9	5.526	0.144	0.199	7.23
	0.4	99.3	5.708	0.153	0.198	7.24
LM-04-76-03 KAP 45,2 %	0.6	104.9	6.039	0.152	0.198	7.11
	0	92.3	5.414	0.140	0.200	7.31
	0.2	-56.1	-2.186	0.712	0.199	7.90
LM-04-76-06 KAP 42,8 %	0.4	-70.3	-2.435	0.928	0.199	8.07
	0.6	-73.5	-2.237	1.181	0.198	8.15
	0	91.0	5.235	0.147	0.197	7.35
LM-04-76-03 KAP 45,2 %	0.2	-59.9	-2.431	0.656	0.201	7.76
	0.4	-89.7	-3.175	0.867	0.197	7.91
	0.6	-88.8	-3.006	1.008	0.203	7.99
LM-04-76-06 KAP 42,8 %	0	87.4	5.144	0.137	0.200	7.28
	0.2	80.3	4.391	0.221	0.199	7.15
	0.4	-42.6	-2.044	0.395	0.200	7.05
0.6	-64.0	-2.844	0.501	0.199	6.74	

LIITE 2 (3)

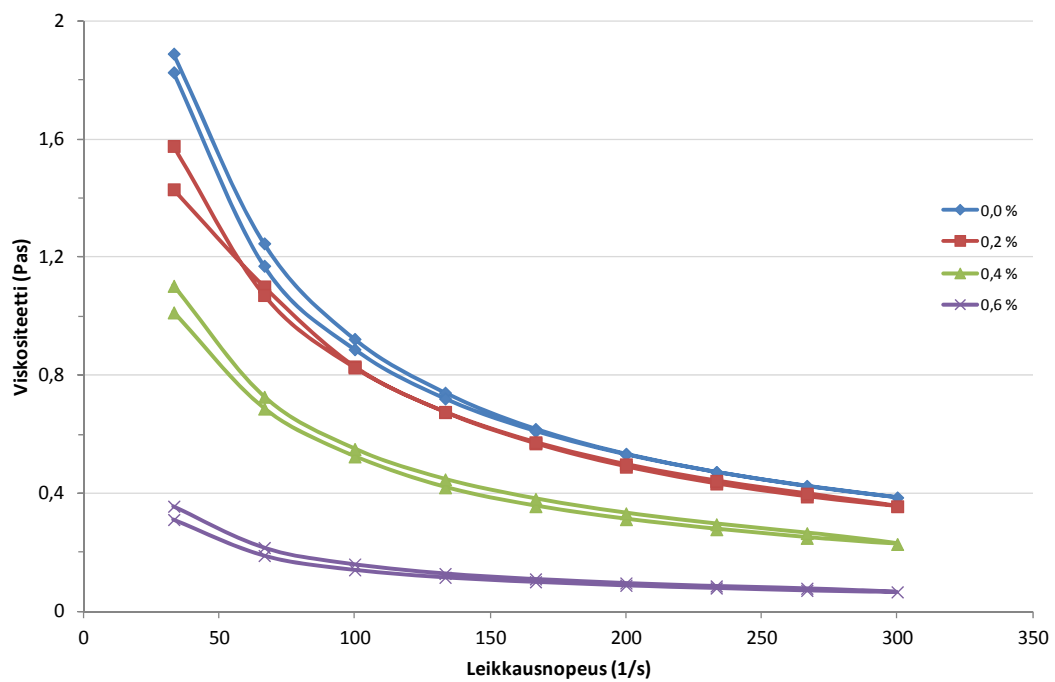
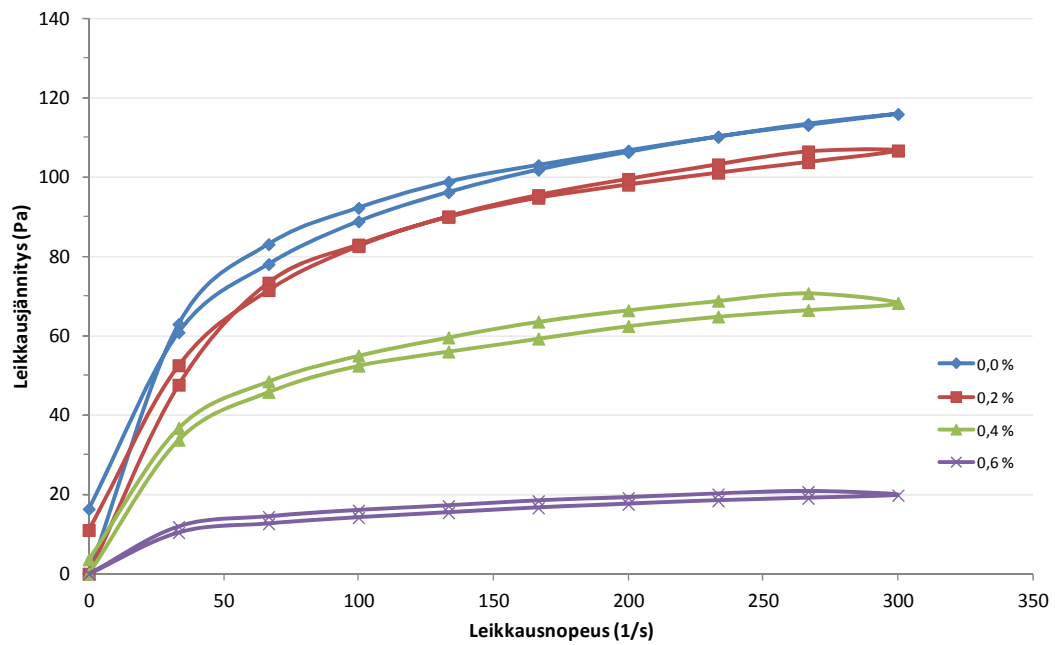
Sample name	Dosage [%]	Zeta Potential [mV]	Potential [mV]	Conductivity [mS/cm]	Pressure [bar]	pH	
LM-04-76-07 KAP 38,6 %	0	87.0	5.022	0.147	0.198	7.27	
	0.2	72.3	3.935	0.227	0.199	7.16	
	0.4	-51.1	-2.425	0.390	0.197	7.12	
	0.6	-65.8	-3.099	0.429	0.201	6.93	

Sample name	Dosage [%]	Zeta Potential [mV]	Potential [mV]	Conductivity [mS/cm]	Pressure [bar]	pH
Colloid 207 KAP 45 %	0	-80.3	-4.042	0.322	0.199	8.71
	0.2	-77.0	-3.770	0.350	0.197	8.75
	0.4	-80.8	-3.847	0.405	0.200	8.79
Colloid 211 43 %	0.6	-85.2	-3.932	0.445	0.199	8.79
	0	-80.4	-3.980	0.344	0.199	8.67
	0.2	-77.8	-3.816	0.383	0.202	8.73
Colloid 220 42 %	0.4	-78.4	-3.766	0.383	0.198	8.79
	0.6	-81.4	-3.807	0.433	0.200	8.85
	0	-74.1	-3.735	0.342	0.202	8.66
Colloid 240 43 %	0.2	-76.3	-3.850	0.345	0.202	8.76
	0.4	-77.3	-3.797	0.361	0.200	8.81
	0.6	-86.8	-4.125	0.422	0.202	8.89
Colloid 2332 43,4 %	0	-72.5	-3.768	0.319	0.205	8.64
	0.2	-77.6	-3.835	0.365	0.201	8.67
	0.4	-88.0	-4.173	0.418	0.201	8.75
Colloid 2640 KAP 47,8 %	0.6	-84.3	-3.963	0.436	0.201	8.82
	0	-73.9	-3.786	0.332	0.204	8.65
	0.2	-78.5	-3.843	0.361	0.199	8.73
Colloid 2640B KAP 45,6 %	0.4	-82.9	-3.931	0.419	0.201	8.75
	0.6	-83.3	-3.956	0.417	0.201	8.76
	0	-75.7	-3.854	0.322	0.201	8.57
Colloid 2640 KAP 45,6 %	0.2	-69.6	-3.491	0.347	0.202	8.46
	0.4	-70.0	-3.380	0.403	0.202	8.32
	0.6	-69.8	-3.241	0.447	0.201	8.35
Colloid 2640B KAP 45,6 %	0	-74.6	-3.692	0.340	0.198	8.65
	0.2	-77.1	-3.733	0.376	0.199	8.62
	0.4	-74.8	-3.561	0.404	0.200	8.61
0.6	-74.6	-3.492	0.427	0.199	8.60	

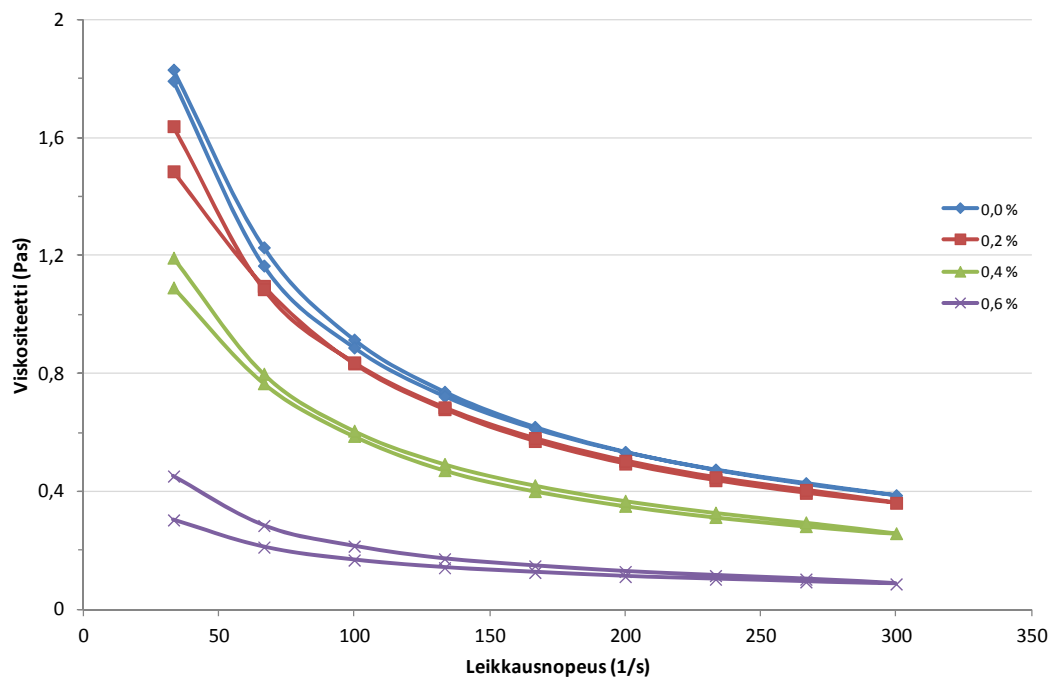
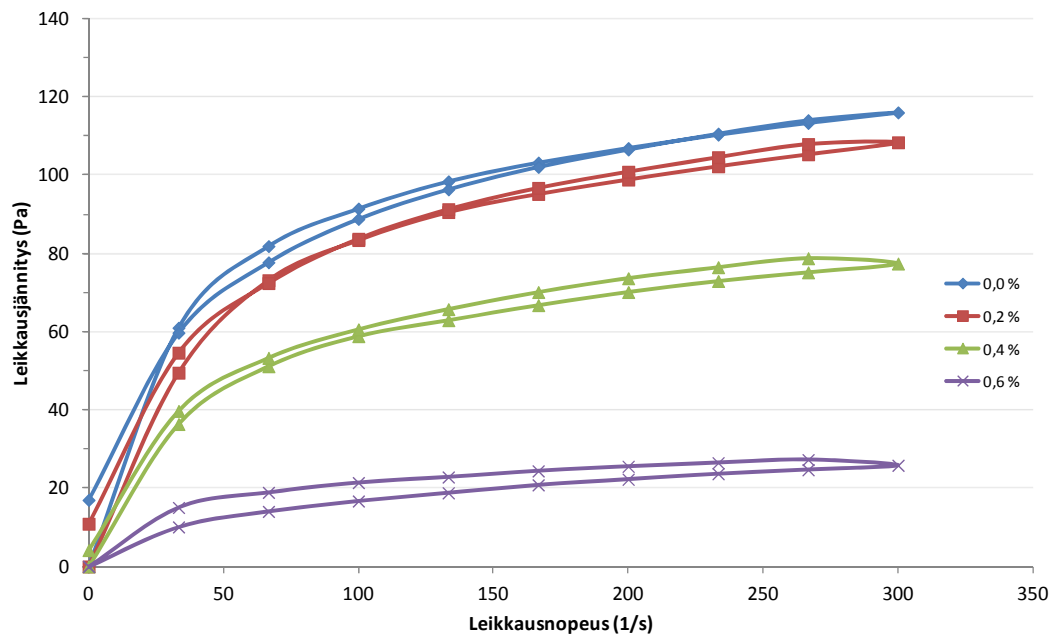
Sample name	Dosage [%]	Zeta Potential [mV]	Potential [mV]	Conductivity [mS/cm]	Pressure [bar]	pH
C-3000A 41 % pH 7,4	0	-77.3	-3.870	0.339	0.200	8.55
	0.2	-78.1	-3.827	0.367	0.200	8.59
	0.4	-84.1	-4.003	0.402	0.199	8.74
C-3000B 58 % pH 2,7	0.6	-85.0	-4.163	0.368	0.200	8.85
	0	-74.5	-3.733	0.341	0.201	8.53
	0.2	-72.9	-3.523	0.395	0.201	8.36
Kemguard 2253S 48,2 %	0.4	-66.8	-3.101	0.458	0.202	8.32
	0.6	-58.8	-2.669	0.465	0.199	8.16
	0	-74.9	-3.753	0.353	0.202	8.61
Etyleeniglykoli 99,5 %	0.2	-73.0	-3.480	0.401	0.199	8.65
	0.4	-74.0	-3.325	0.483	0.199	8.67
	0.6	-74.7	-3.212	0.549	0.199	8.71
LM-04-76-01 KAP 45 %	0	-75.9	-3.822	0.345	0.202	8.57
	0.2	-76.2	-3.823	0.333	0.200	8.56
	0.4	-75.3	-3.737	0.354	0.201	8.57
LM-04-76-03 KAP 45,2 %	0.6	-76.1	-3.782	0.357	0.201	8.56
	0	-75.9	-3.813	0.340	0.201	8.57
	0.2	-77.4	-3.850	0.366	0.203	8.62
LM-04-76-06 KAP 42,8 %	0.4	-80.5	-3.877	0.396	0.201	8.73
	0.6	-81.6	-3.884	0.433	0.204	8.78
	0	-75.0	-3.802	0.329	0.201	8.58
LM-04-76-03 KAP 45,2 %	0.2	-77.4	-3.814	0.367	0.201	8.57
	0.4	-82.7	-4.020	0.383	0.201	8.62
	0.6	-83.5	-3.990	0.402	0.200	8.71
LM-04-76-06 KAP 42,8 %	0	-73.3	-3.714	0.339	0.203	8.55
	0.2	-68.5	-3.417	0.363	0.203	8.49
	0.4	-71.9	-3.444	0.395	0.199	8.39
0.6	-67.0	-3.116	0.432	0.199	8.32	

Sample name	Dosage [%]	Zeta Potential [mV]	Potential [mV]	Conductivity [mS/cm]	Pressure [bar]	pH
LM-04-76-07 KAP 38,6 %	0	-73.7	-3.647	0.353	0.200	8.57
	0.2	-72.5	-3.501	0.376	0.198	8.51
	0.4	-72.8	-3.573	0.362	0.200	8.40
	0.6	-67.8	-3.254	0.381	0.198	8.37
	-	-73.0	-3.486	0.389	0.198	8.74
	-	-49.8	-1.946	0.717	0.200	8.60
	-	-38.8	-1.228	1.106	0.199	8.34
	-	-35.2	-1.001	1.380	0.202	8.06
	-	-33.1	-0.753	1.944	0.200	7.80
HCl	-	-23.8	-0.385	3.171	0.201	7.35
	-	-20.2	-0.198	5.897	0.202	6.87
	-	-31.1	-0.251	7.215	0.198	6.57
	-	-71.9	-3.541	0.360	0.200	8.69
	-	-81.3	-3.905	0.386	0.199	8.91
	-	-90.9	-4.302	0.420	0.201	9.22
	-	-97.0	-4.312	0.504	0.200	9.49
	-	-97.4	-4.117	0.590	0.201	9.92
	-	-	-	-	-	-
NaOH	-	-71.9	-3.541	0.360	0.200	8.69
	-	-81.3	-3.905	0.386	0.199	8.91
	-	-90.9	-4.302	0.420	0.201	9.22
	-	-97.0	-4.312	0.504	0.200	9.49
	-	-97.4	-4.117	0.590	0.201	9.92
	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-

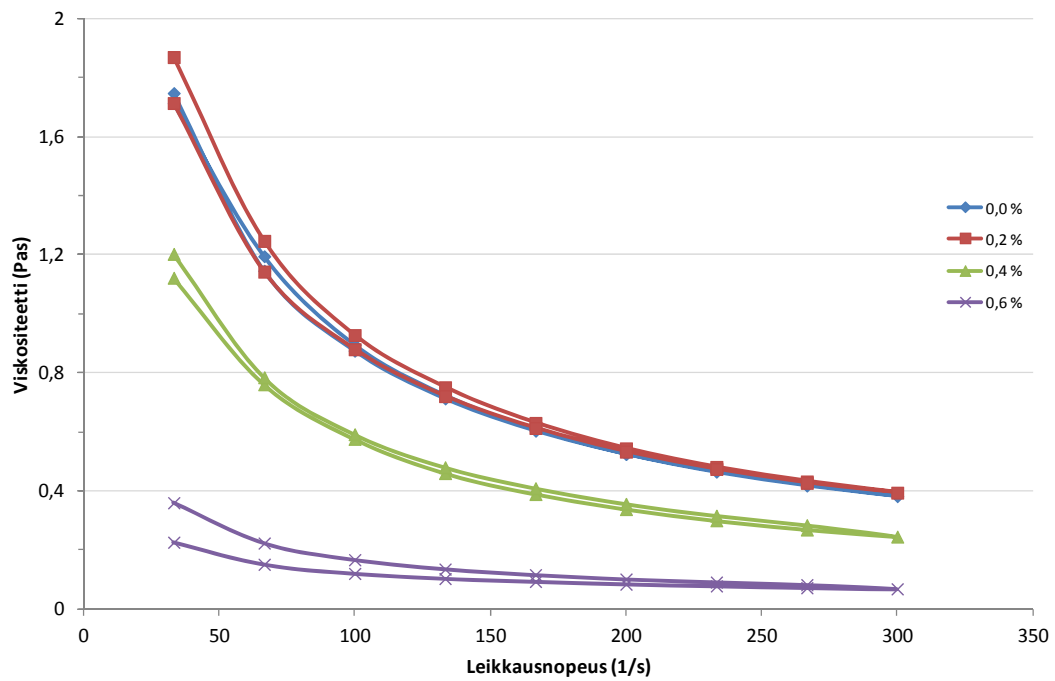
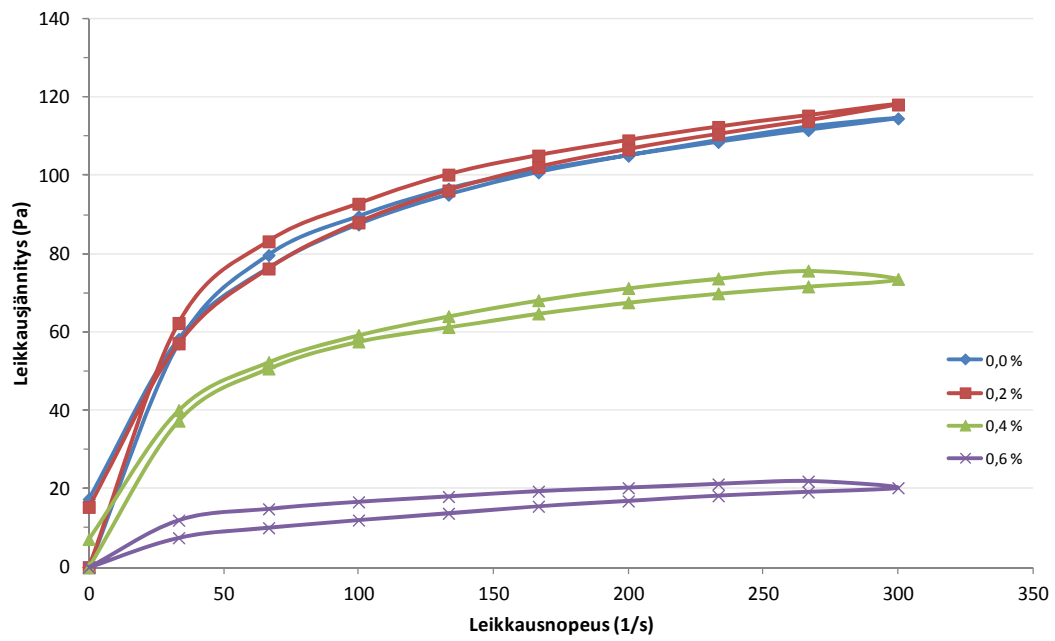
Colloid 207 KAP 45 %



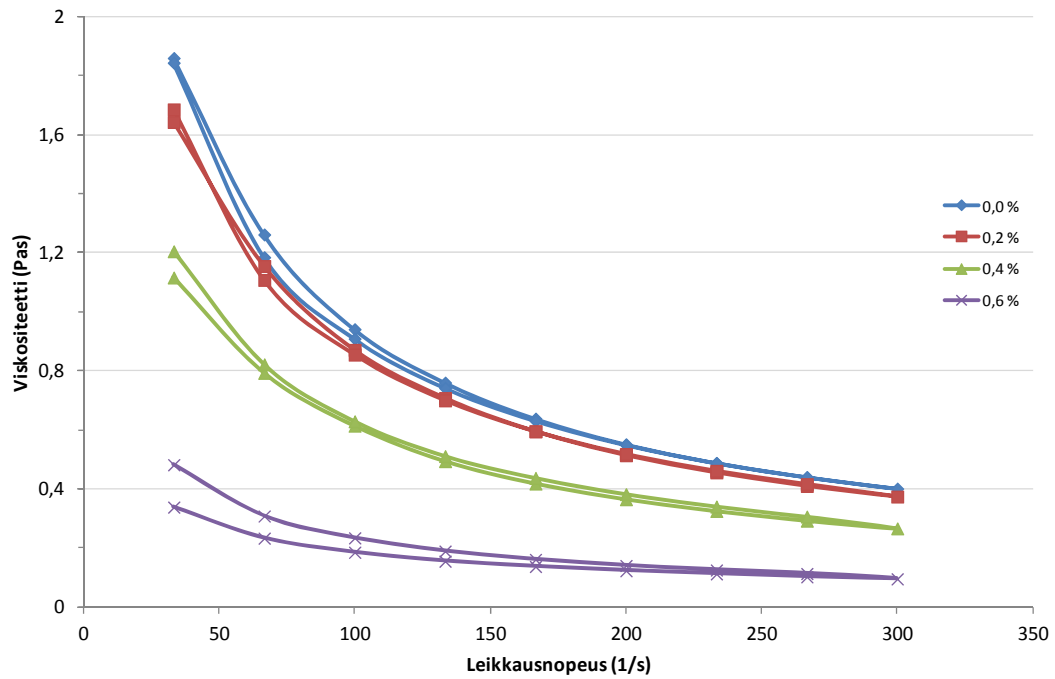
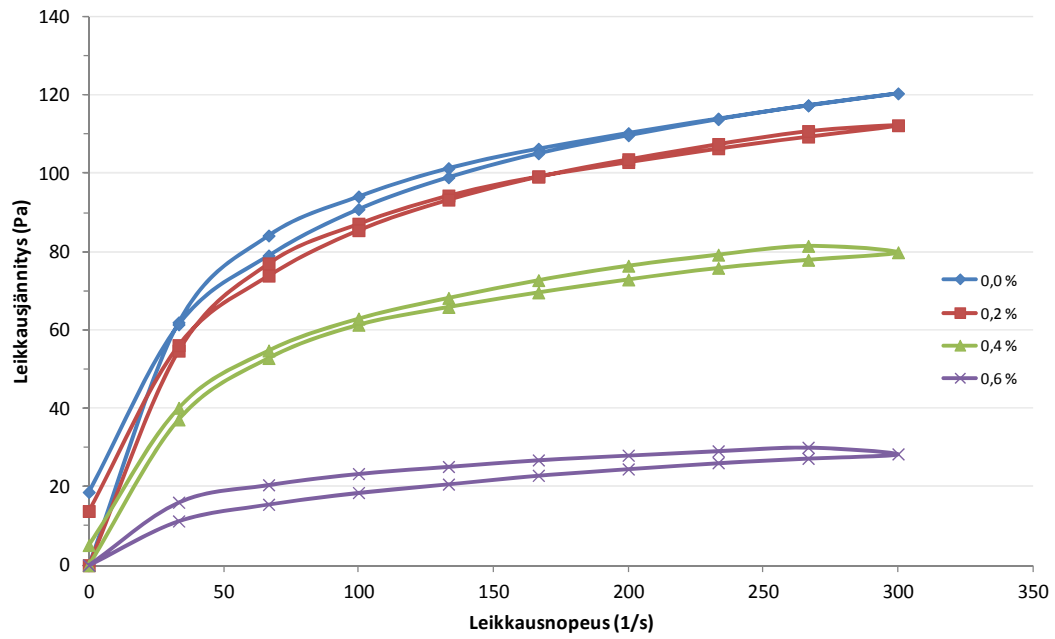
Colloid 211 43 %



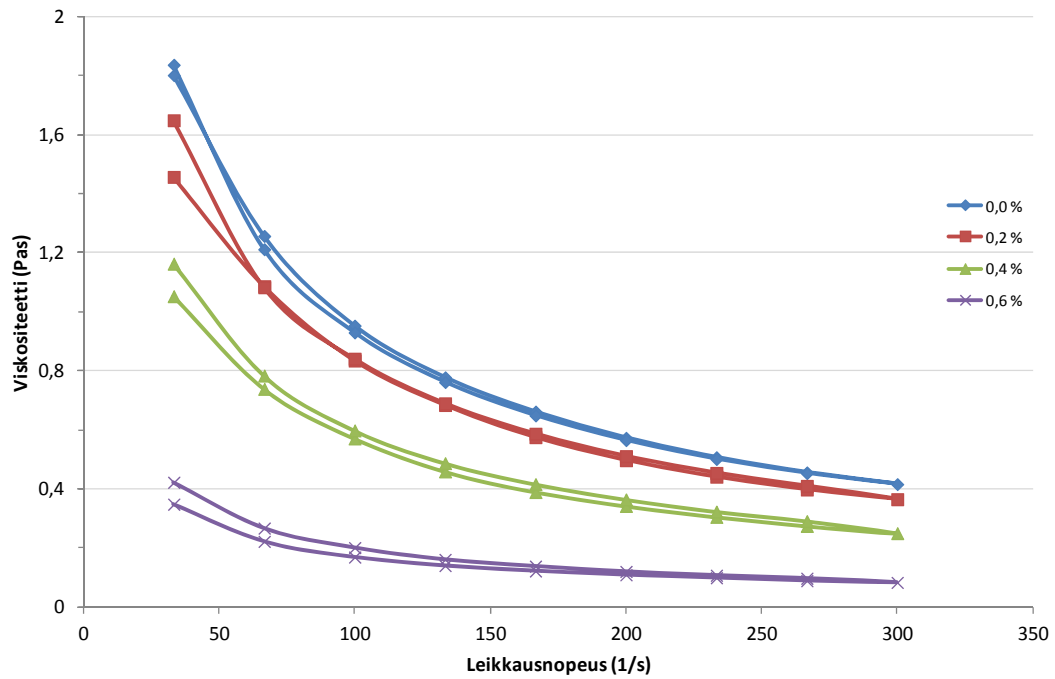
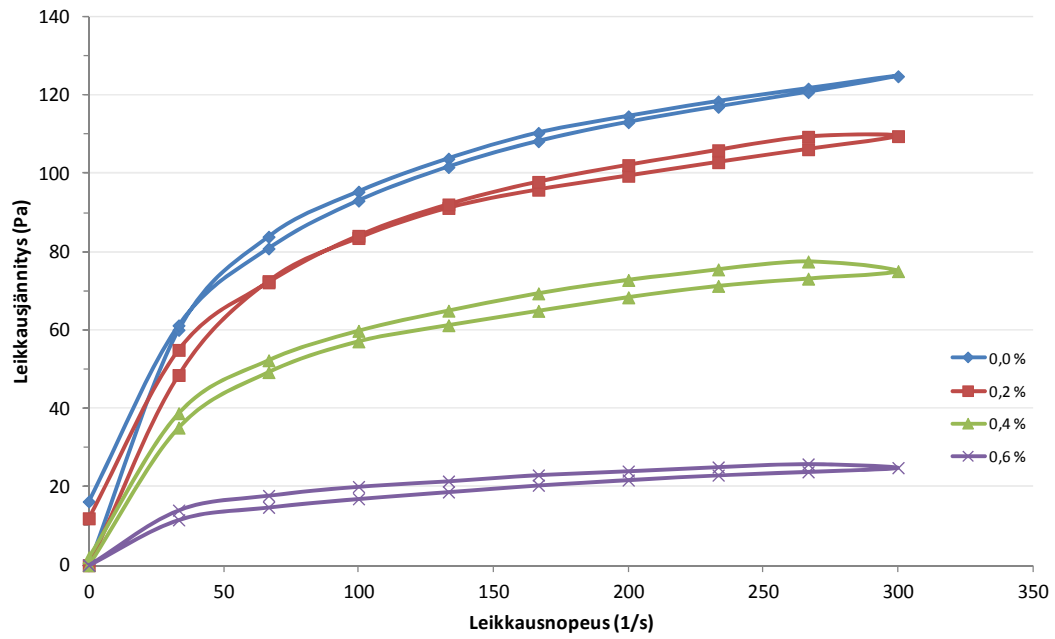
Colloid 220 42 %



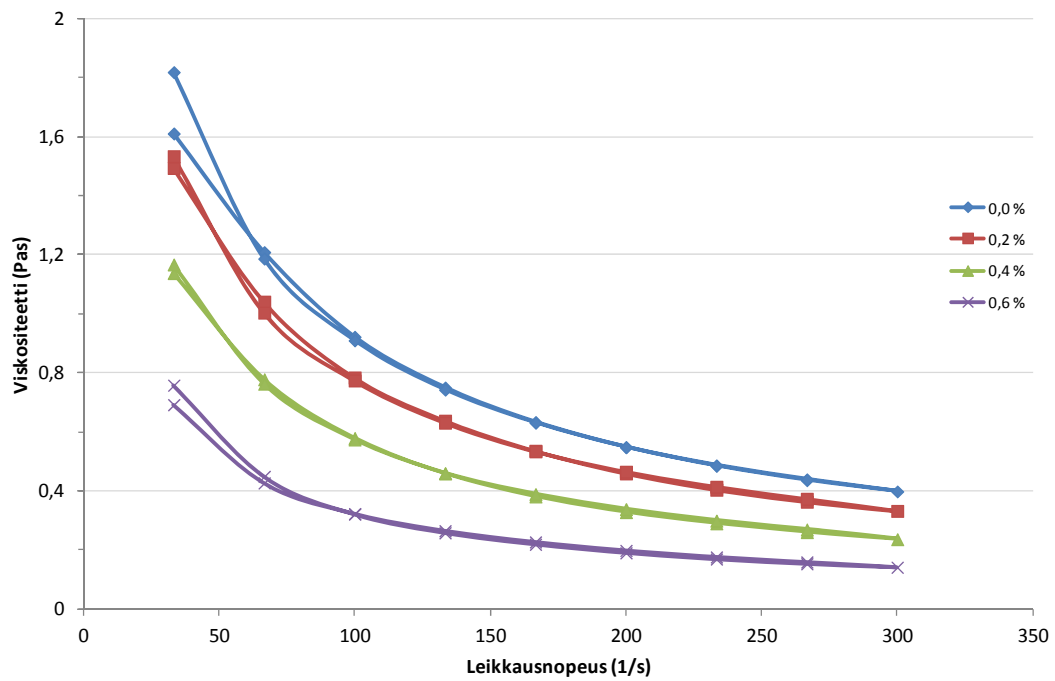
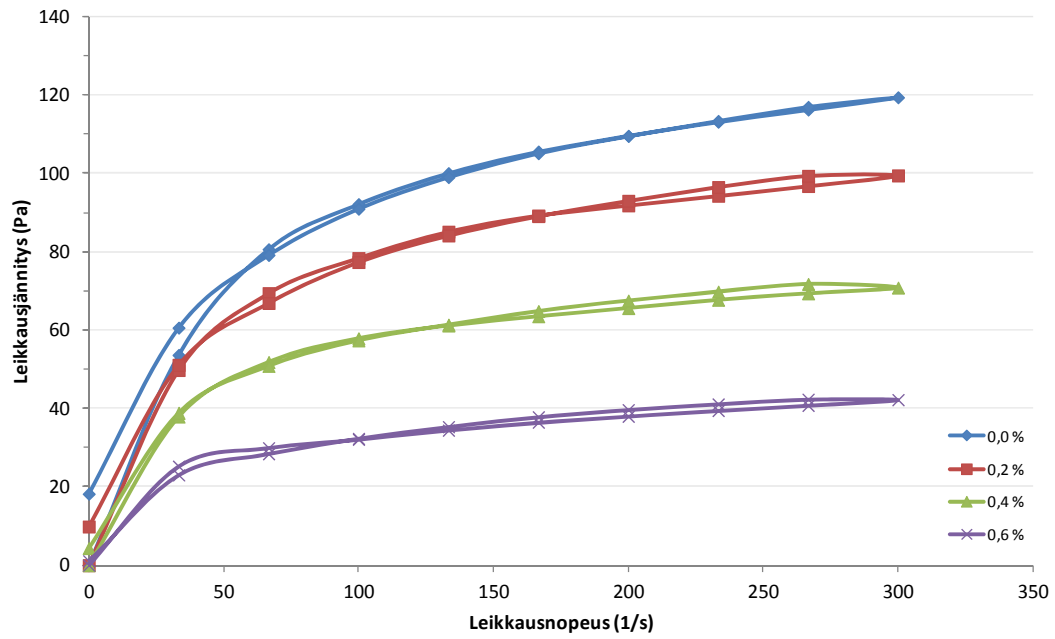
Colloid 240 43 %



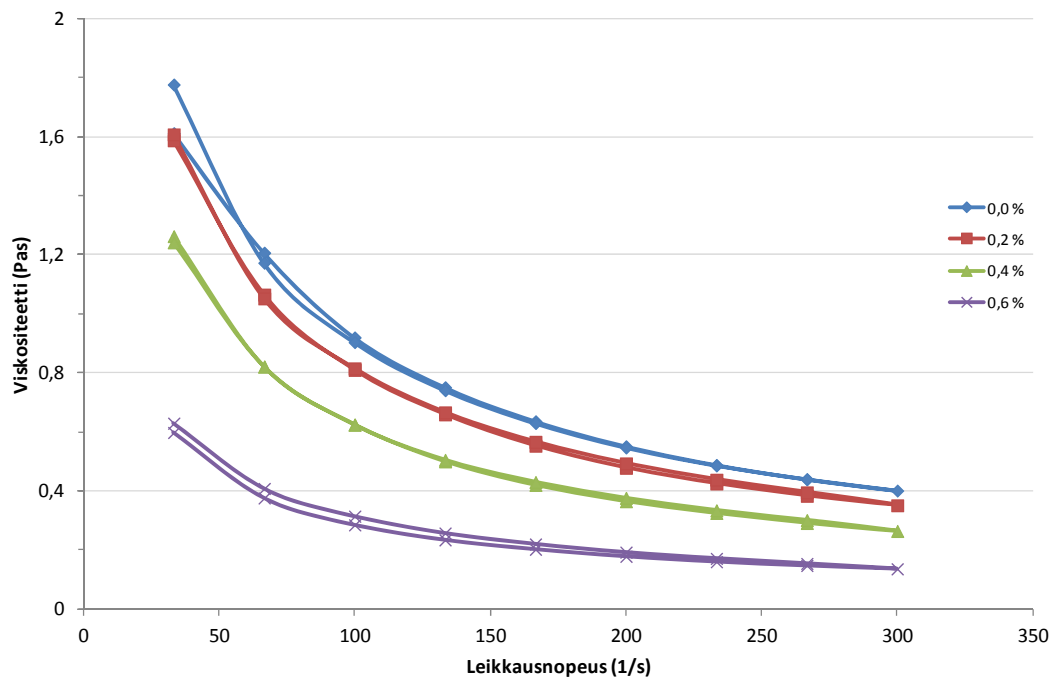
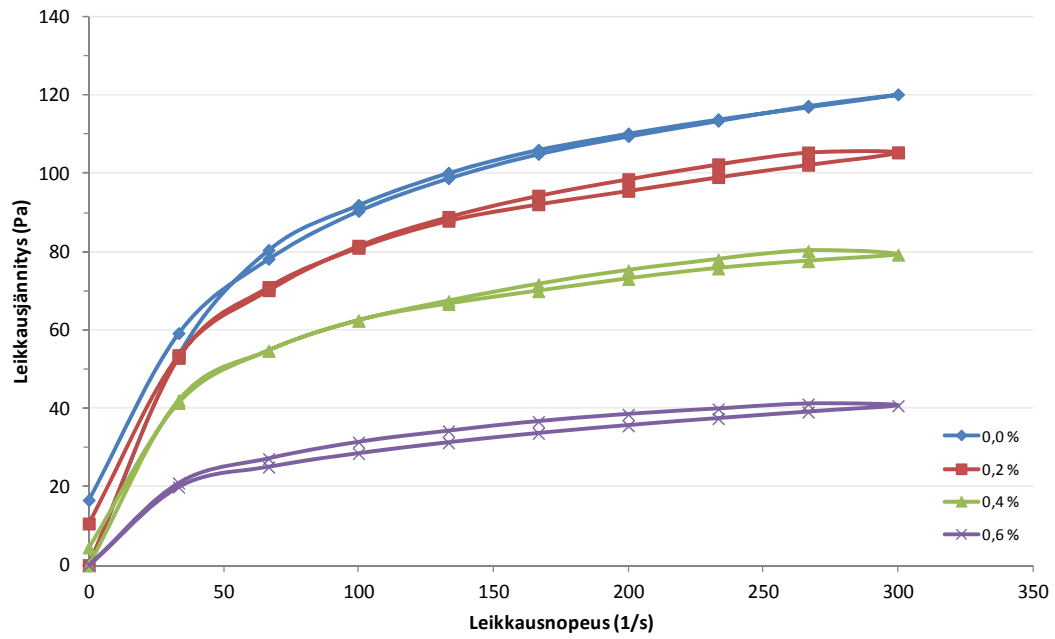
Colloid 2332 43,4 %



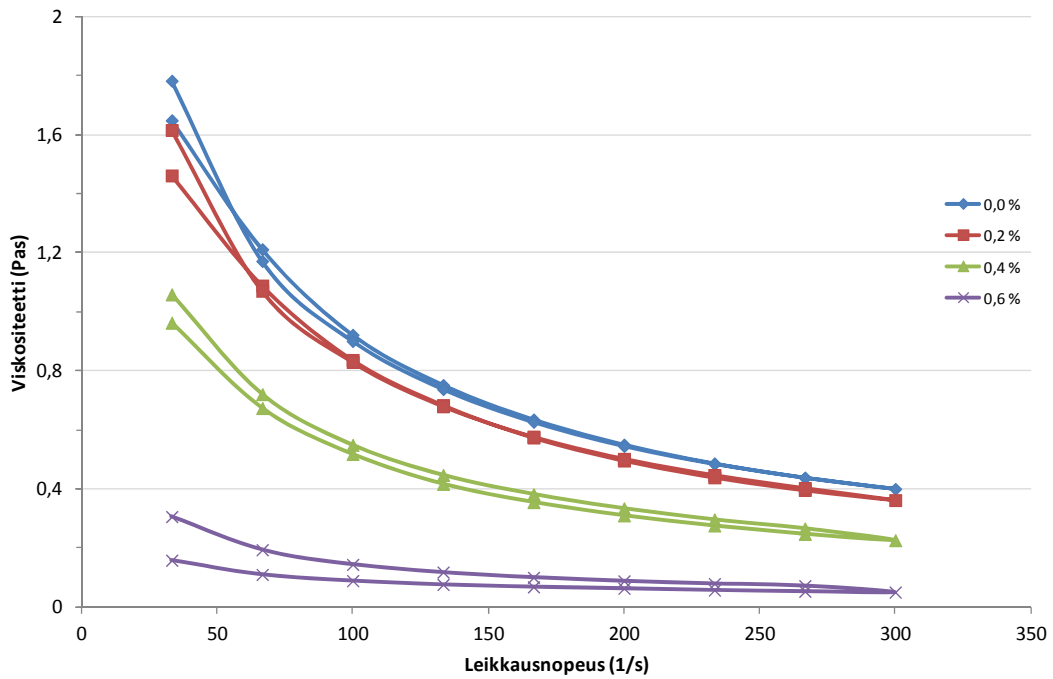
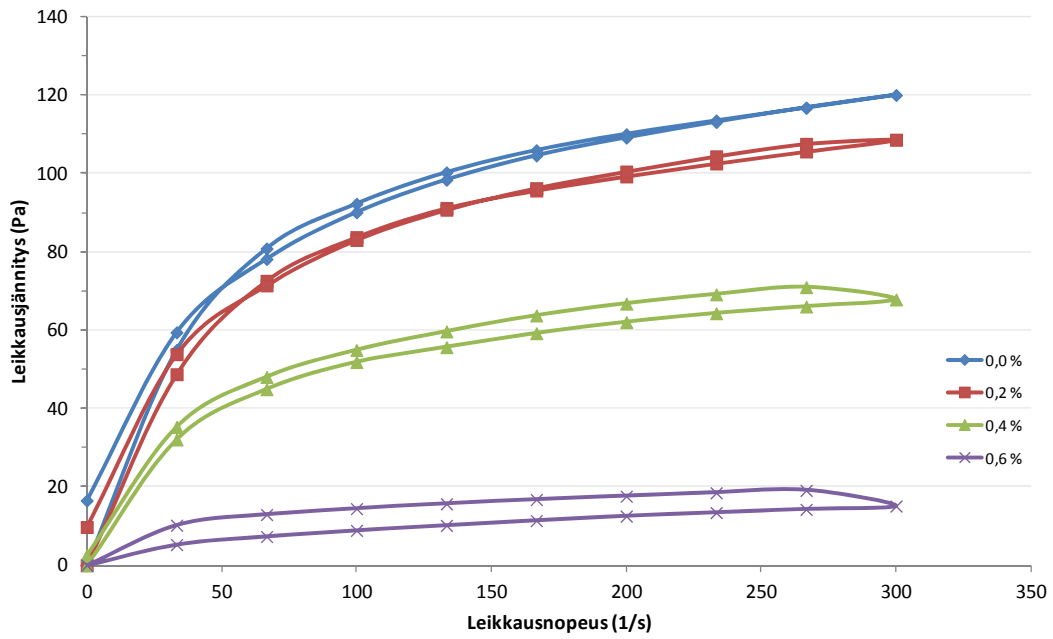
Colloid 2640 KAP 47,8 %



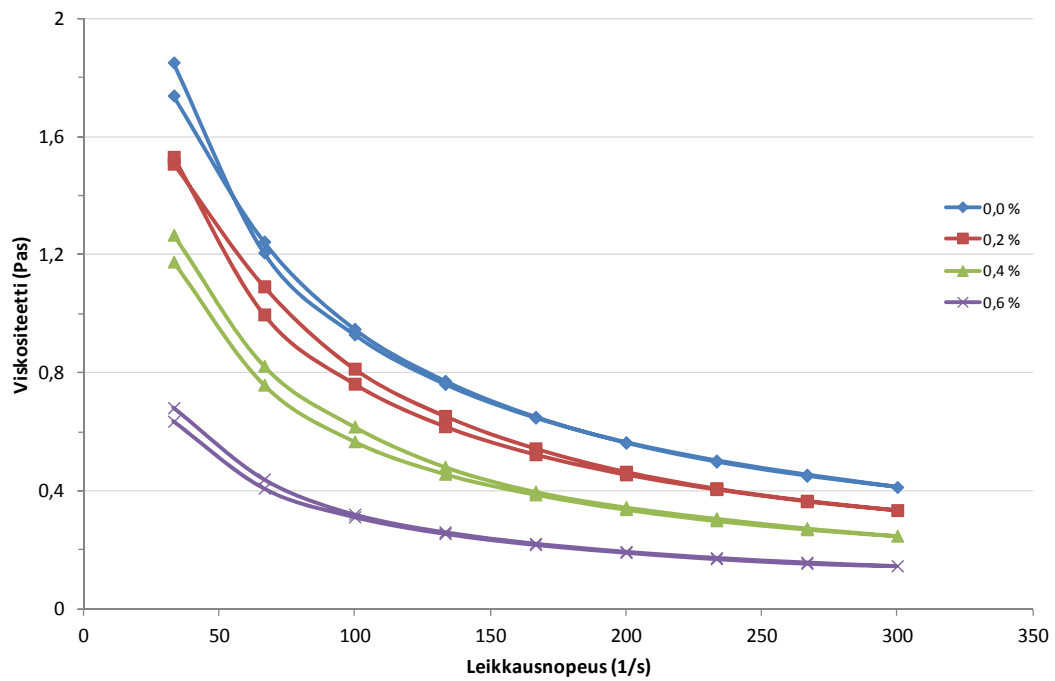
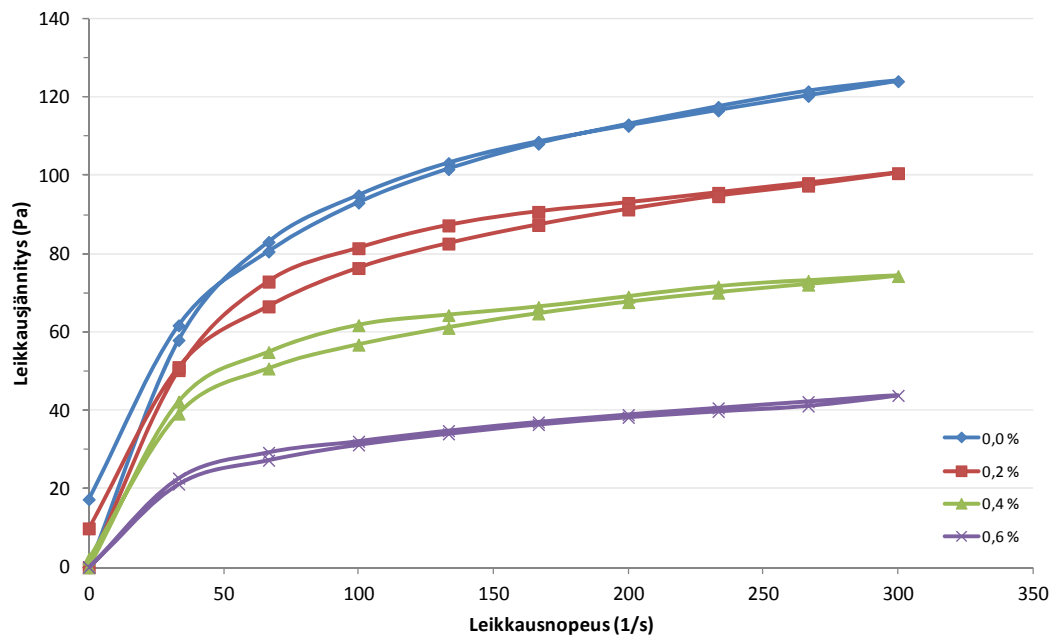
Colloid 2640B KAP 45,6 %



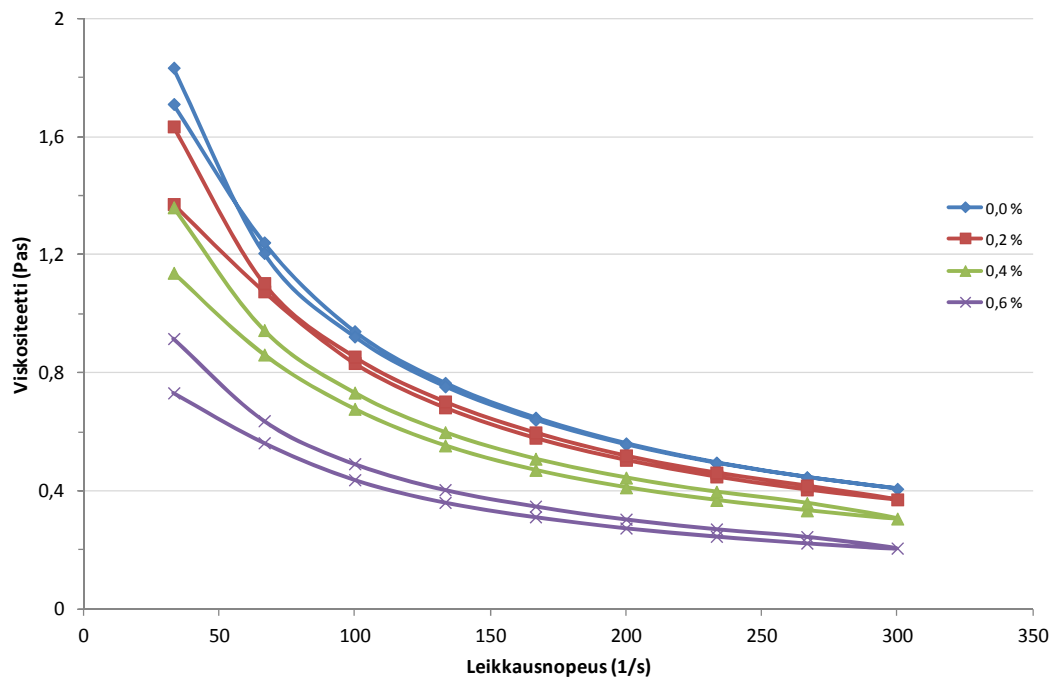
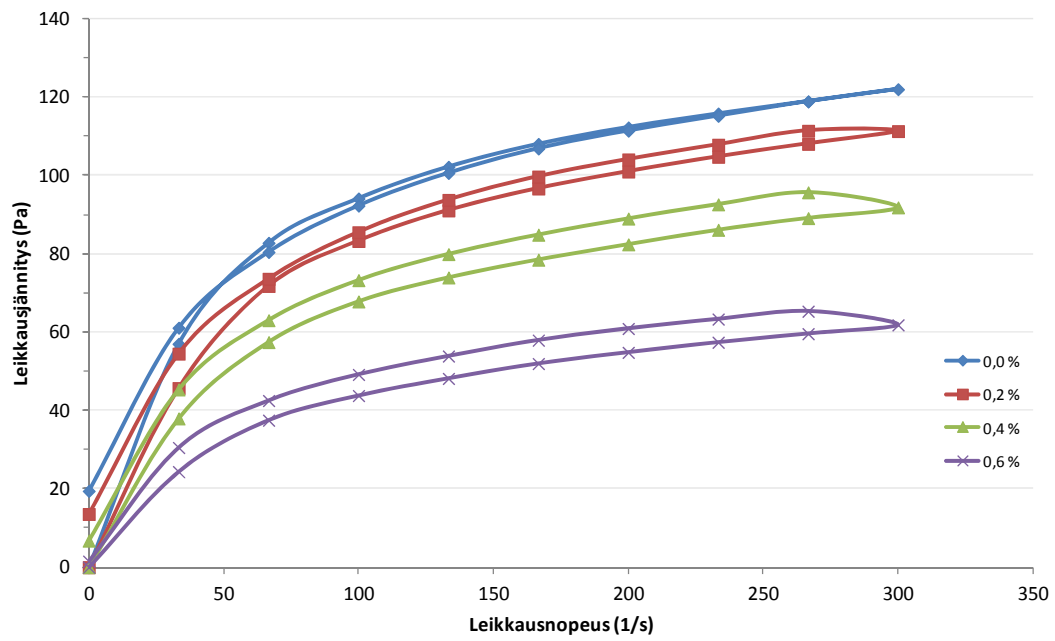
C-3000A 41 % pH 7,4



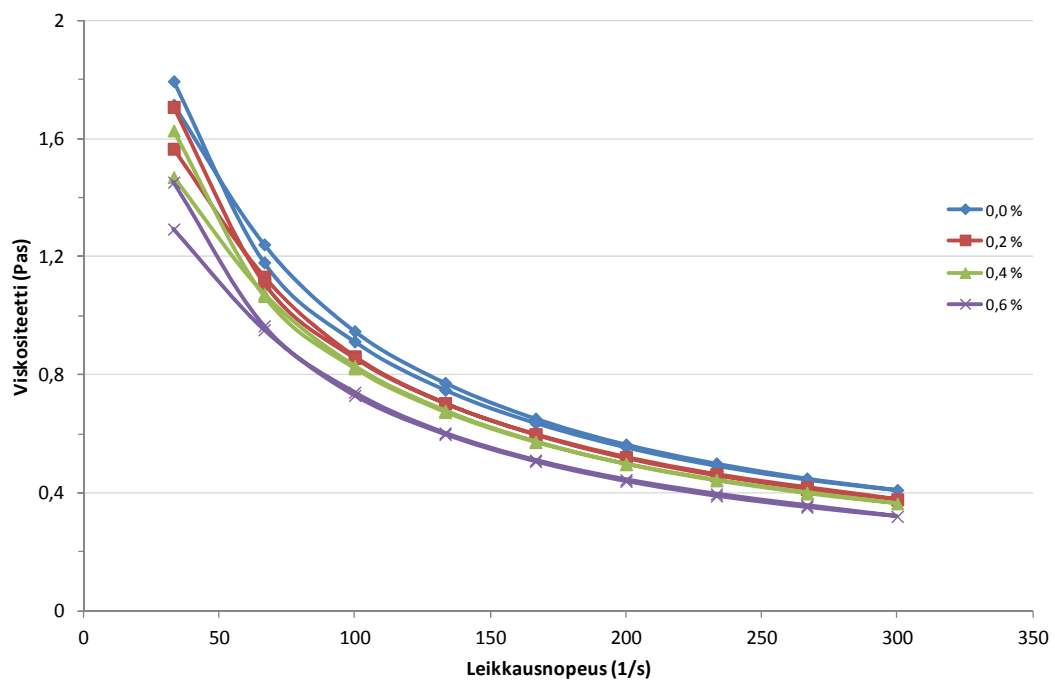
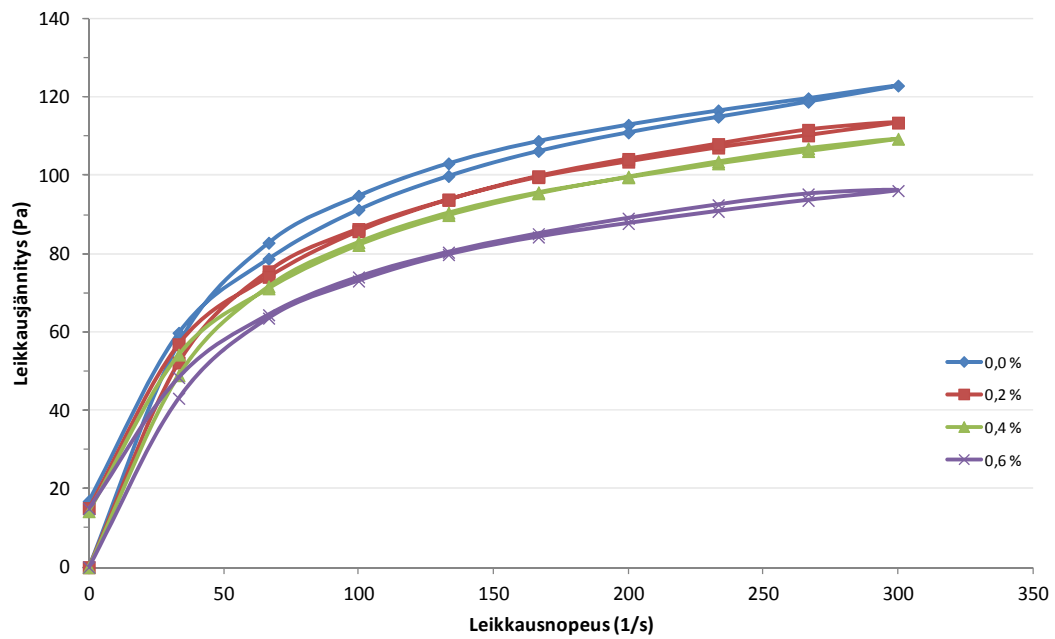
C-3000B 58 % pH 2,7



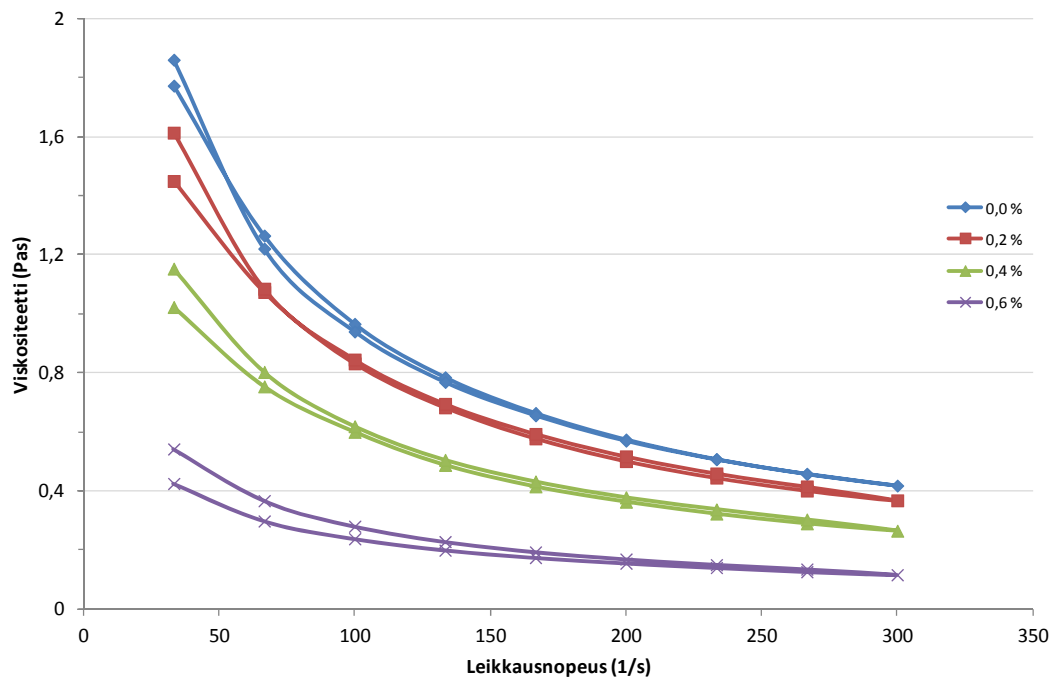
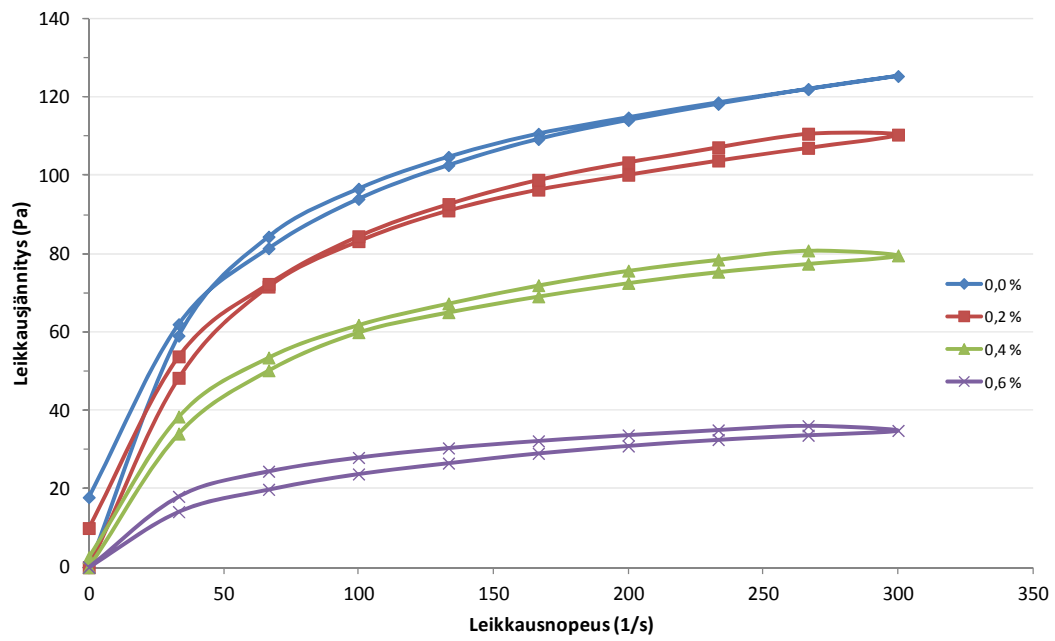
Kemguard 2253S 48,2 %



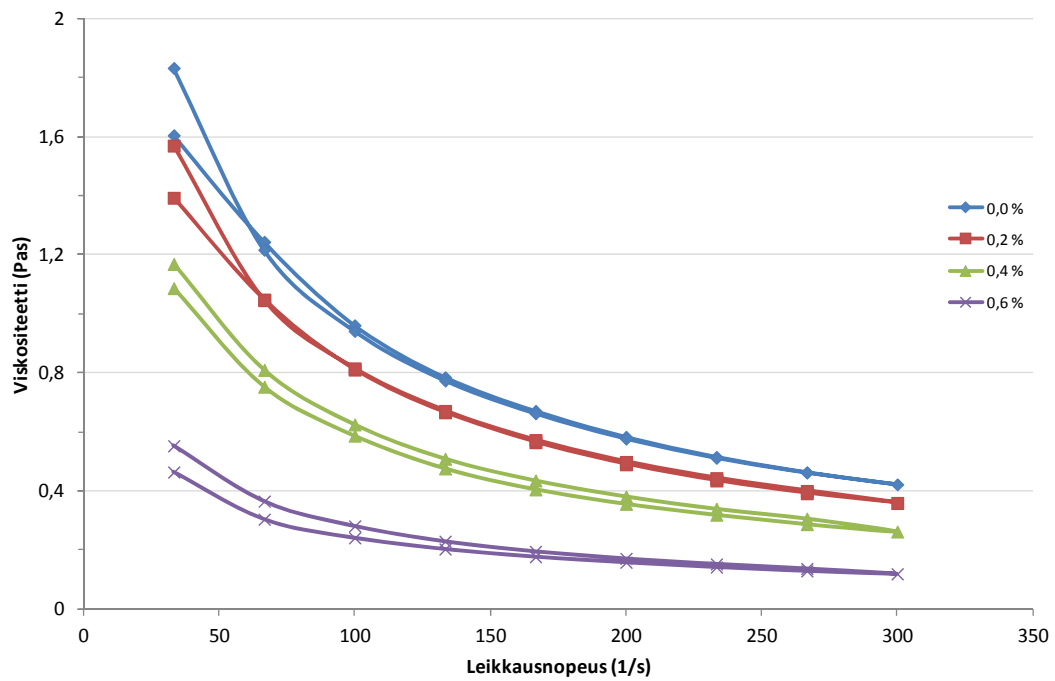
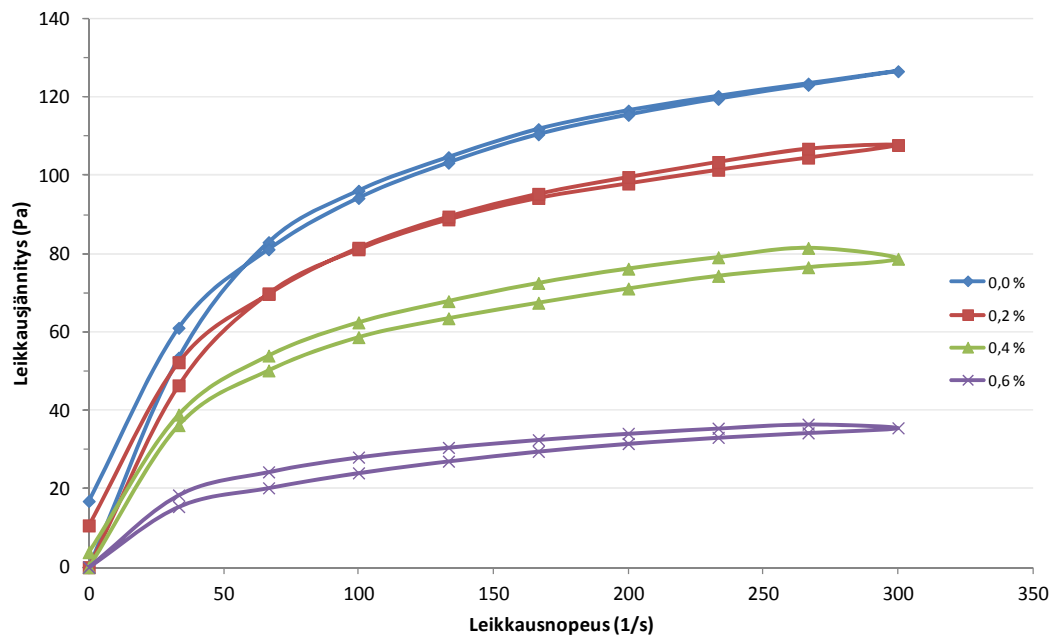
Etyleeniglykoli 99,5 %



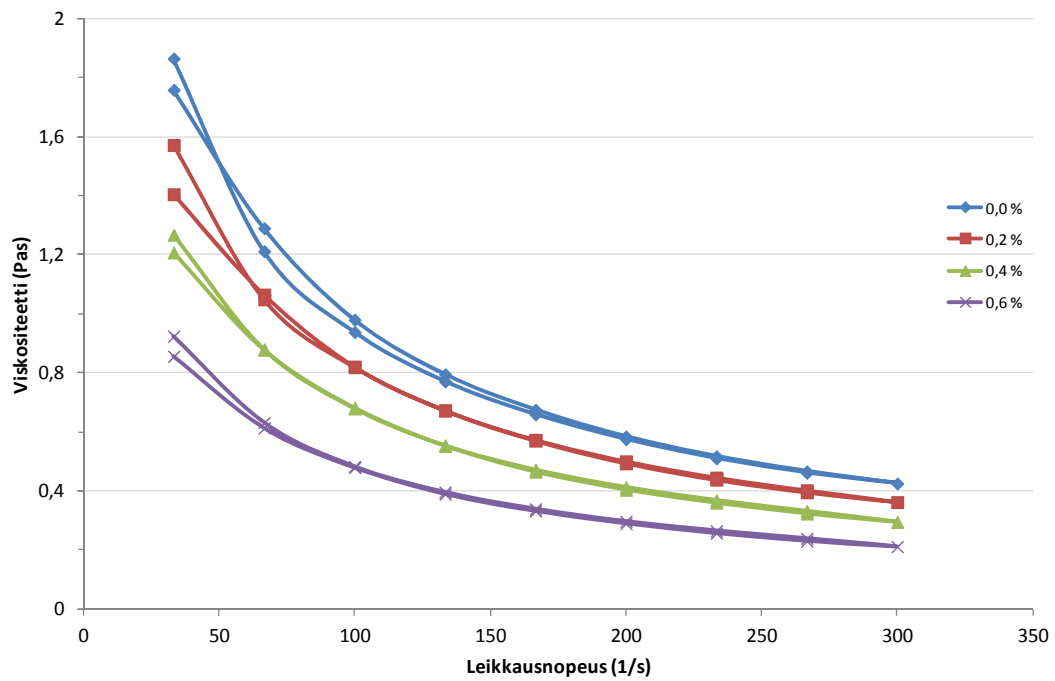
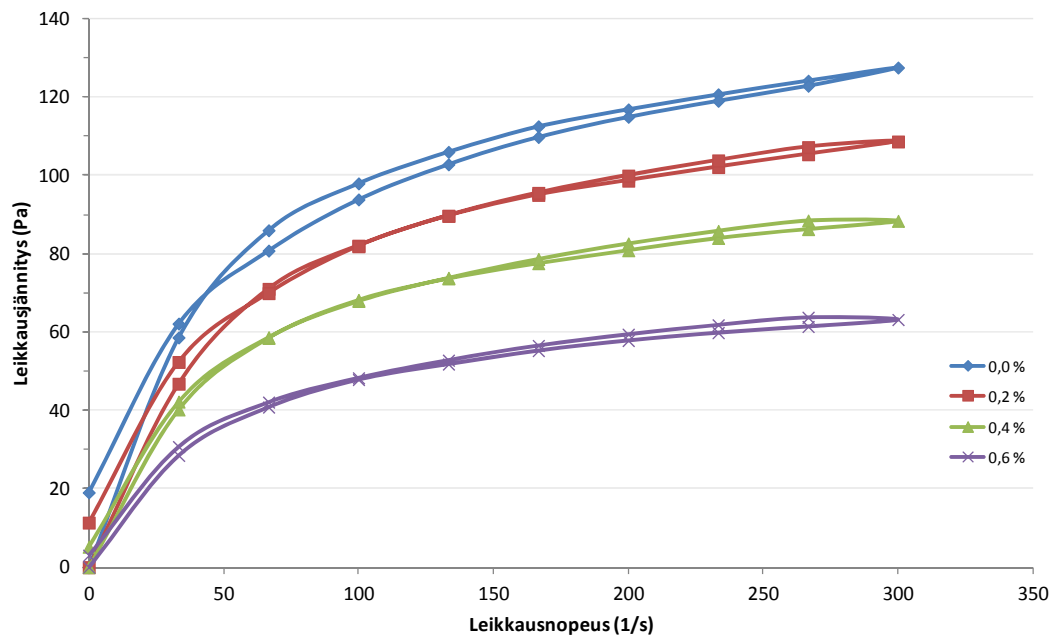
LM-04-76-01 KAP 45 %



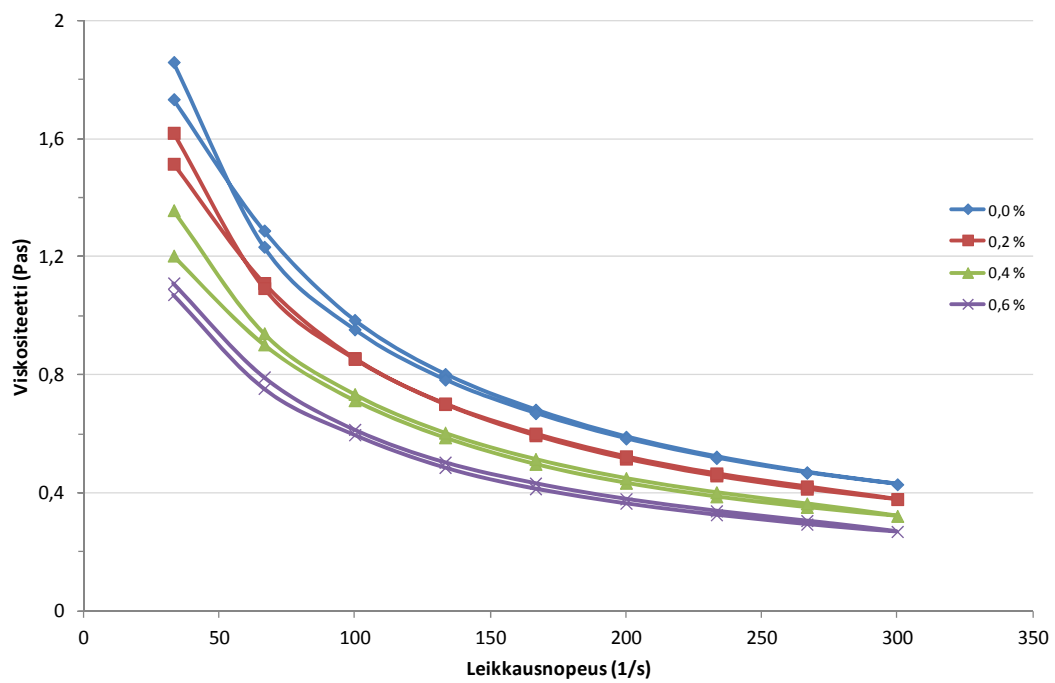
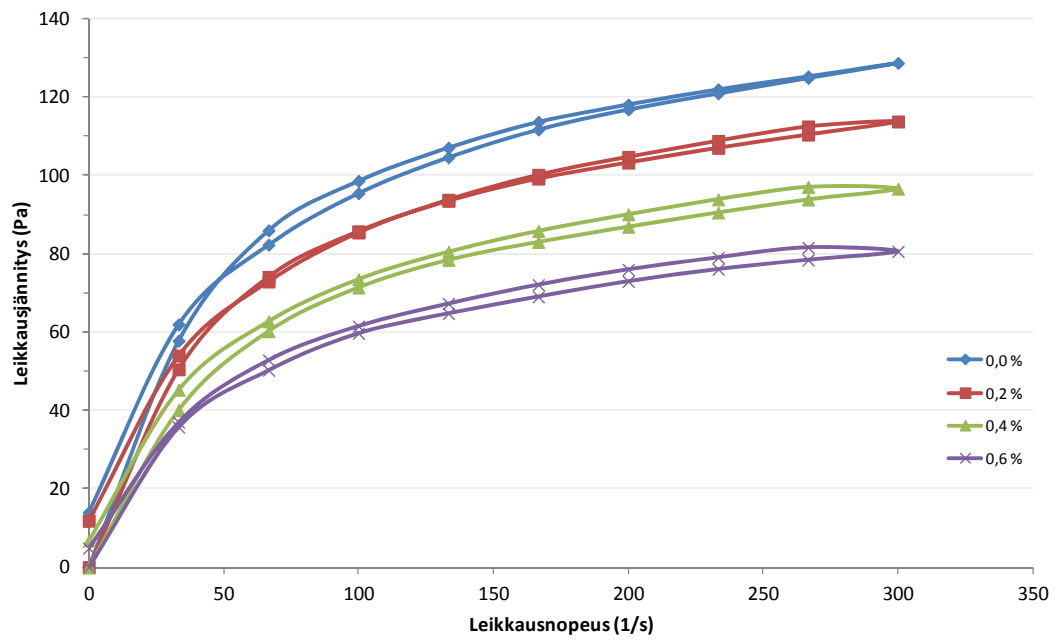
LM-04-76-03 KAP 45,2 %



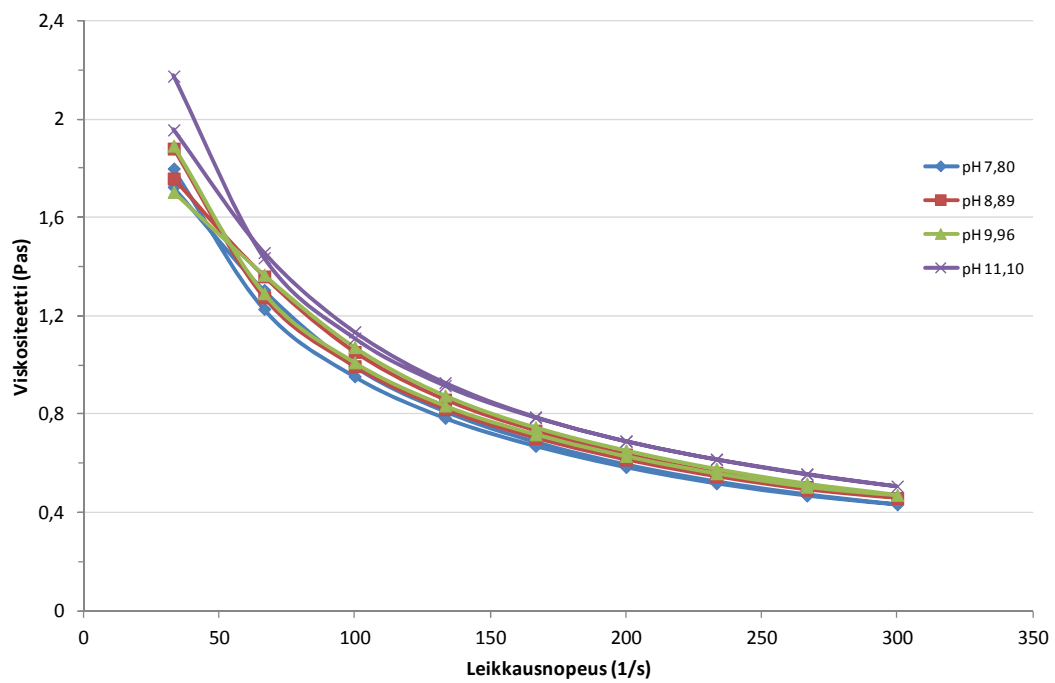
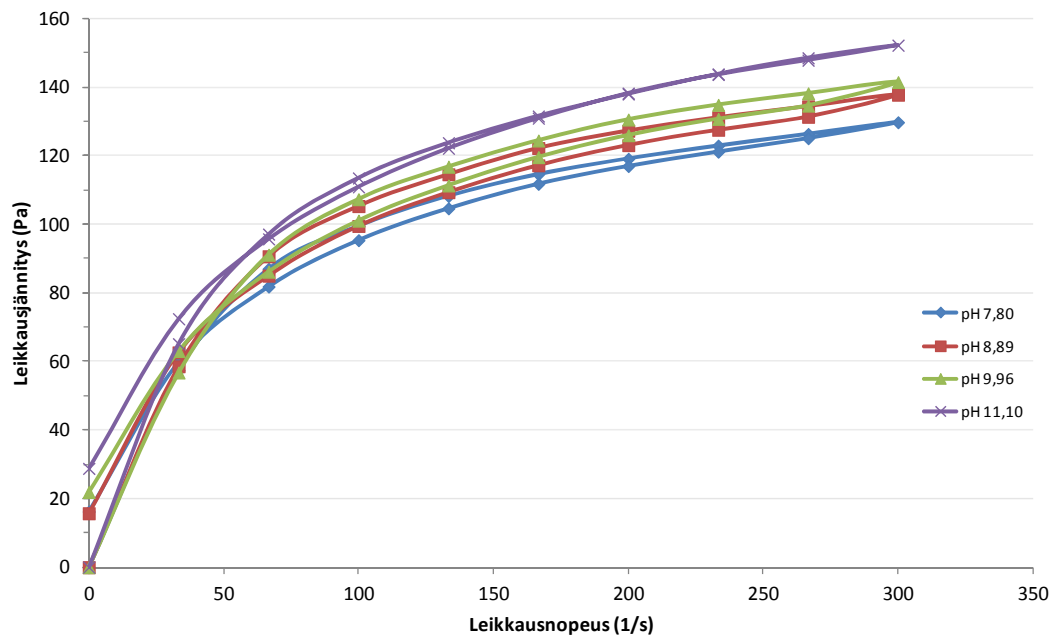
LM-04-76-06 KAP 42,8 %



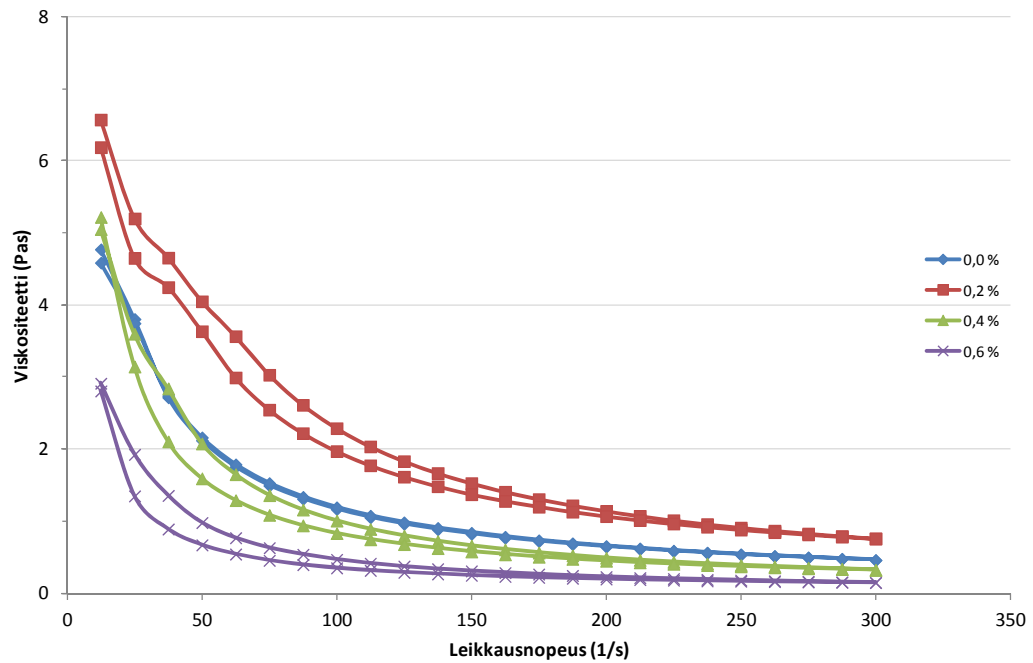
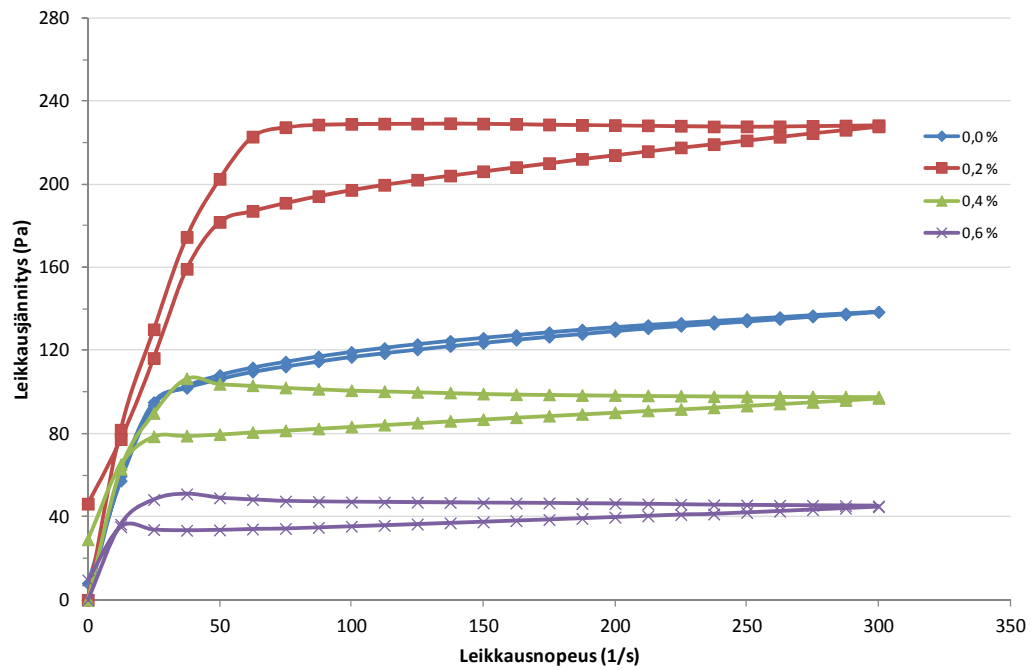
LM-04-76-07 KAP 38,6 %



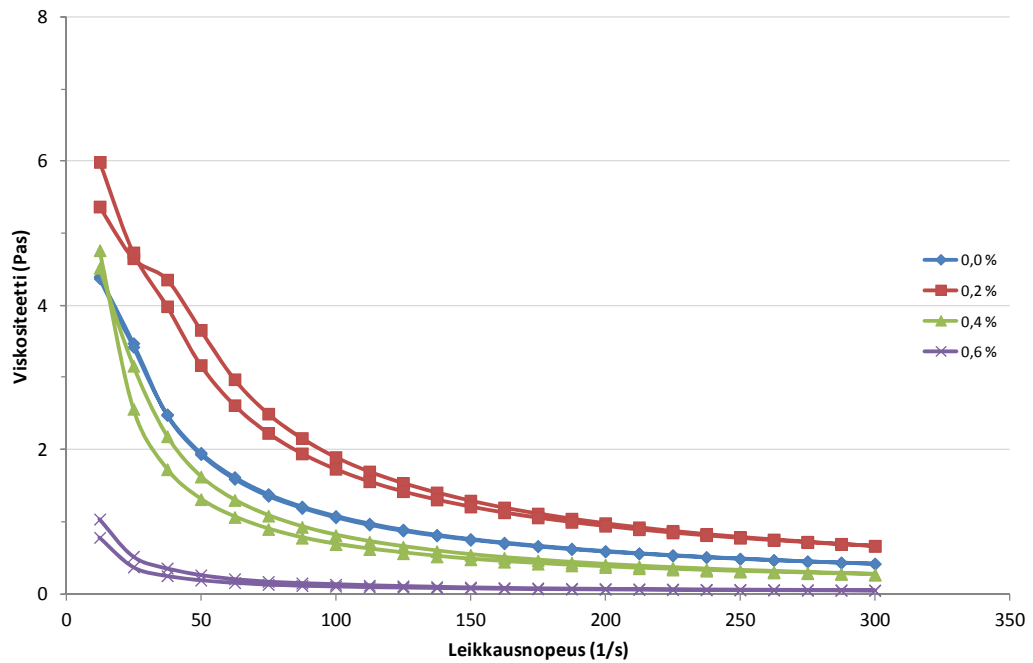
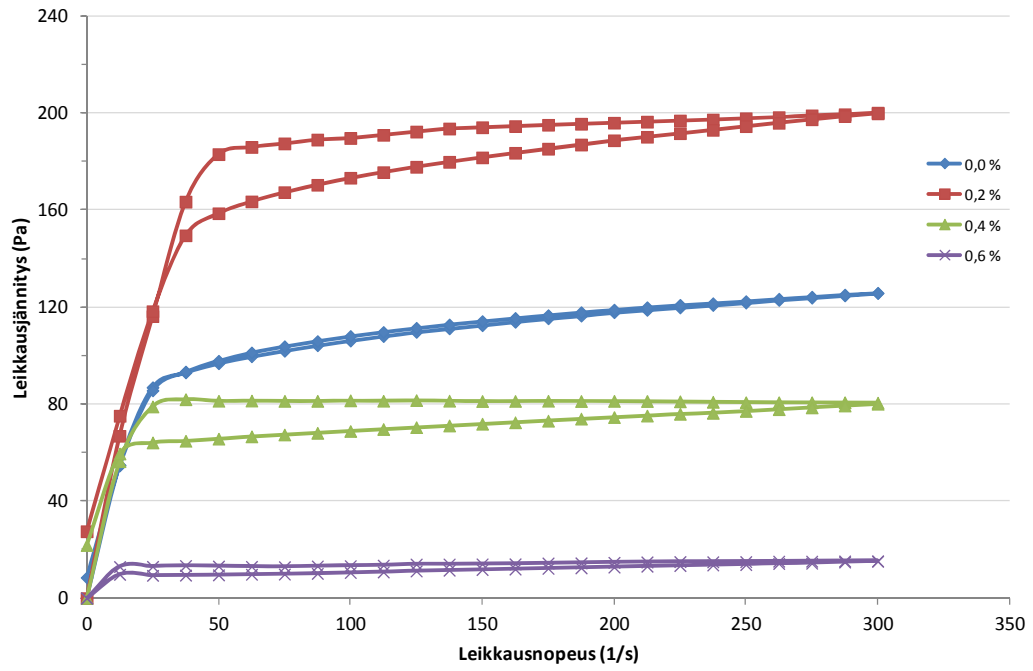
NaOH



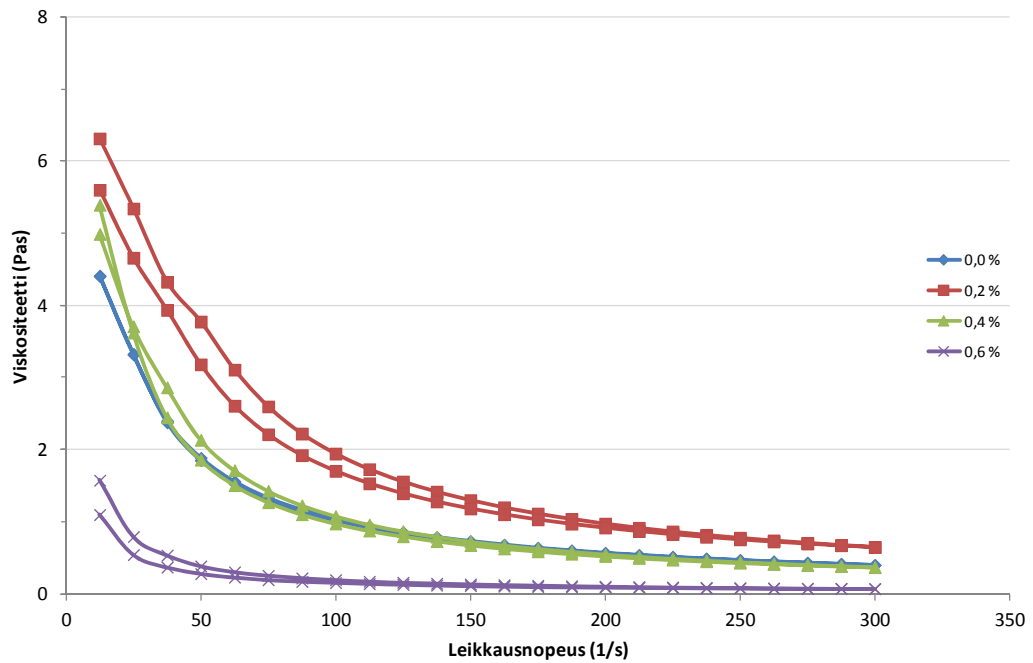
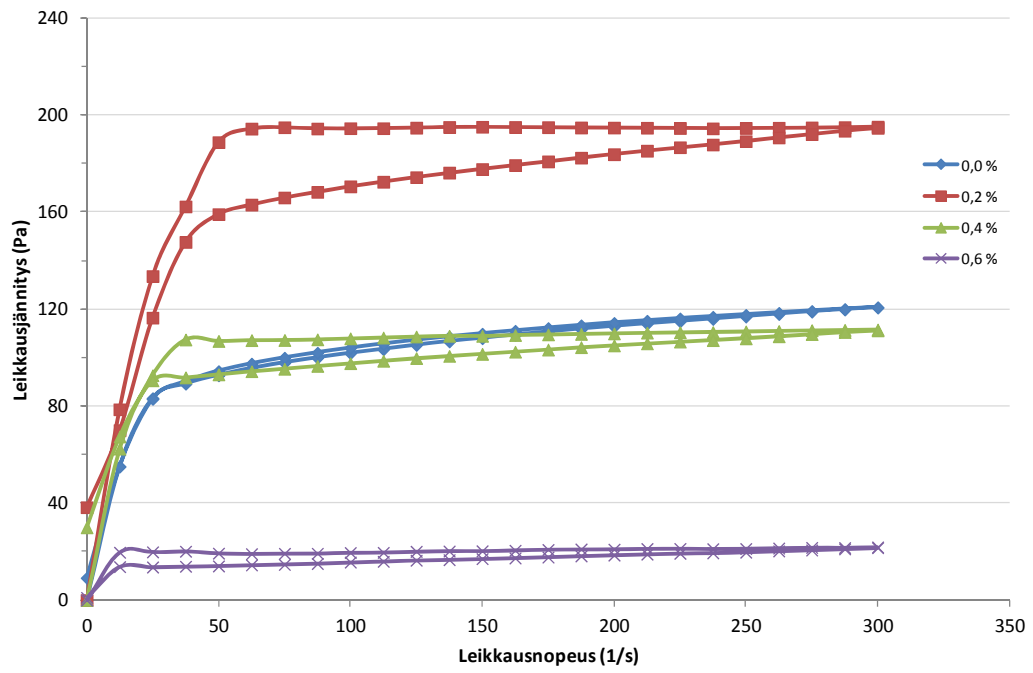
Colloid 207 KAP 45 %



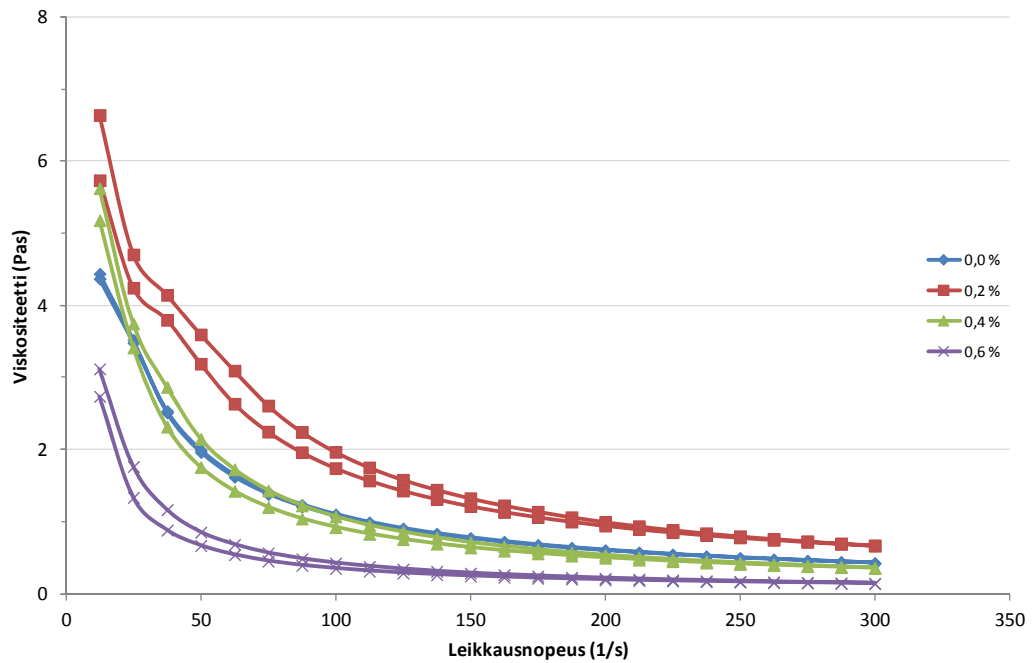
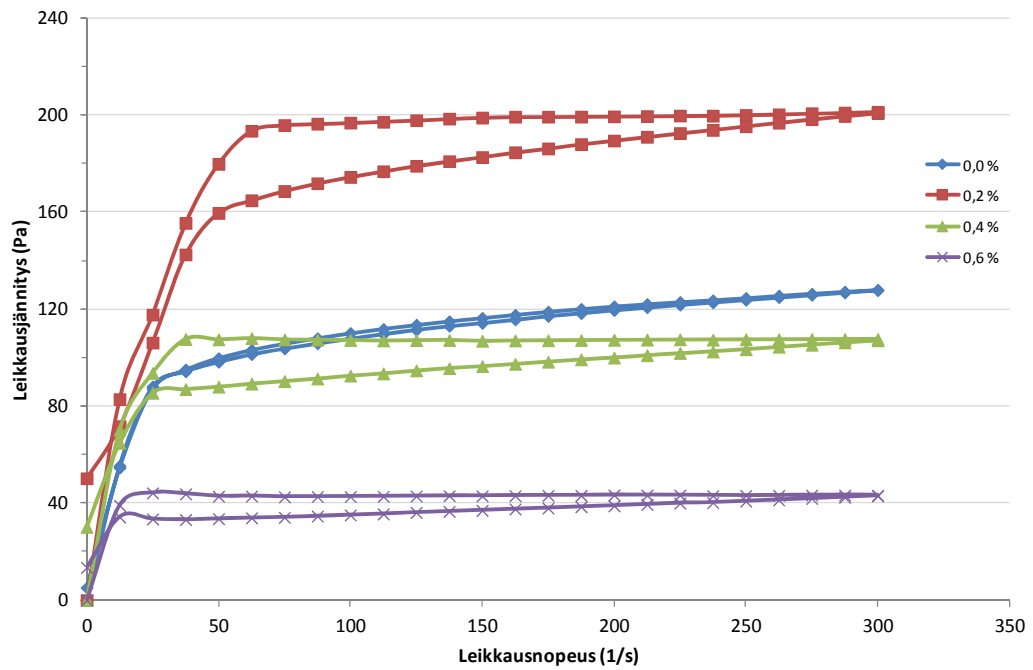
Colloid 211 43 %



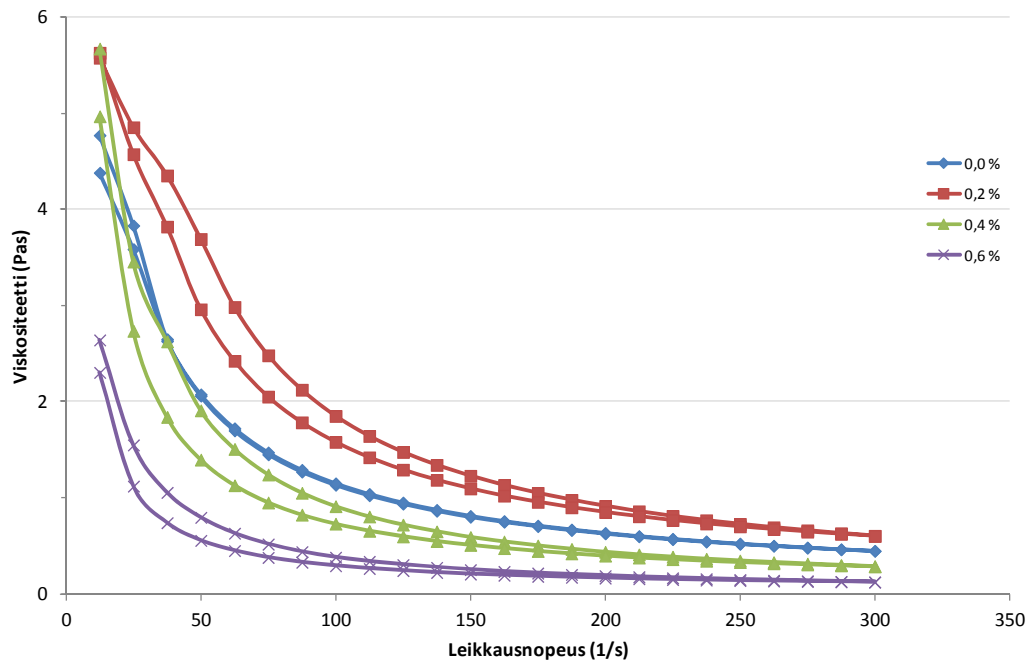
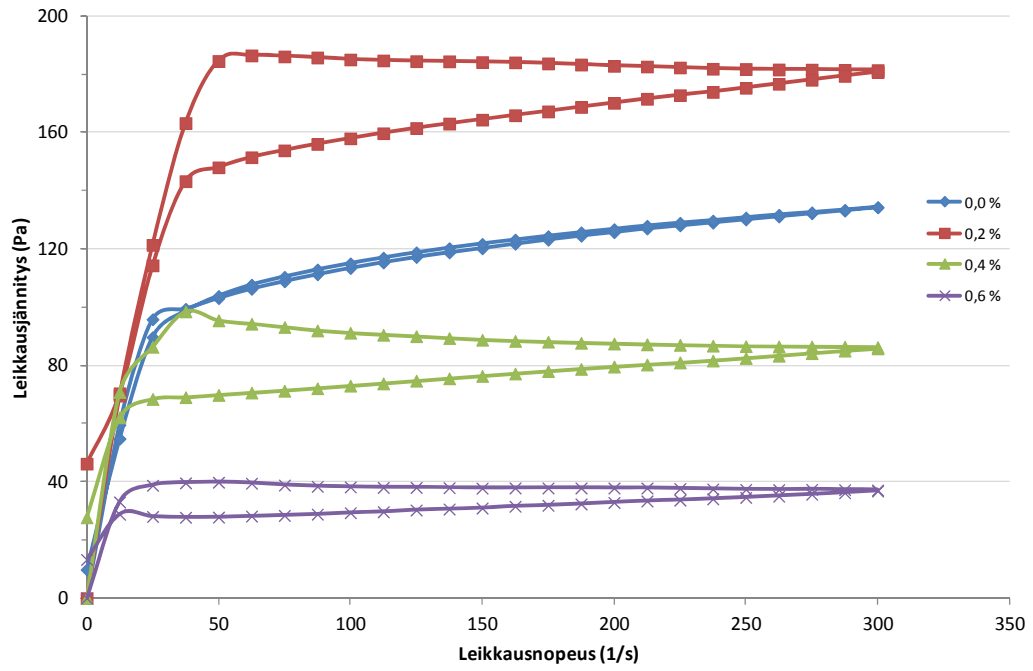
Colloid 220 42 %



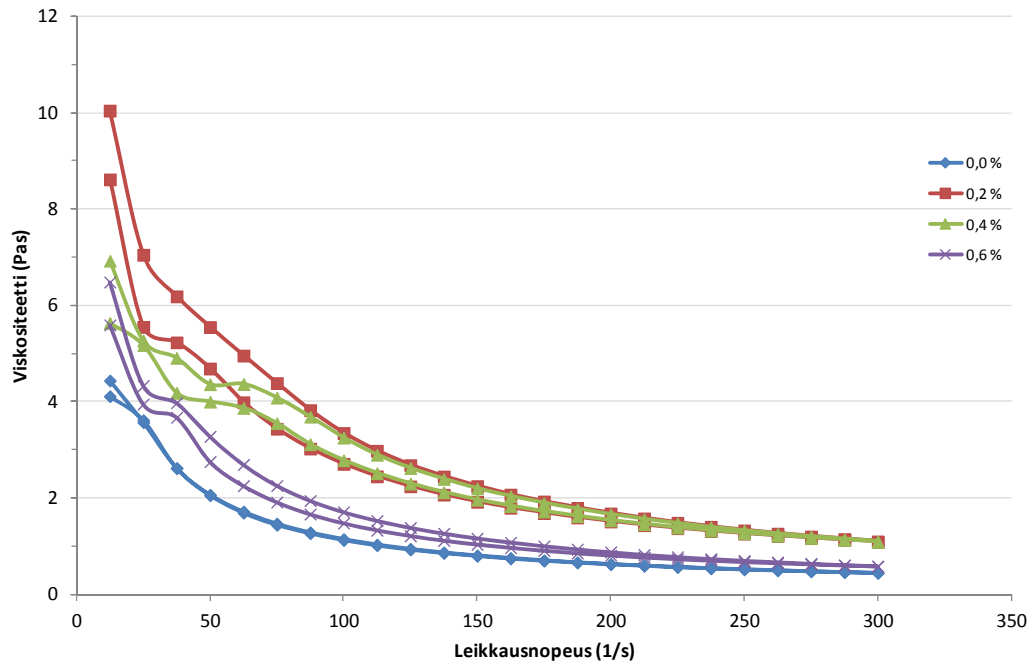
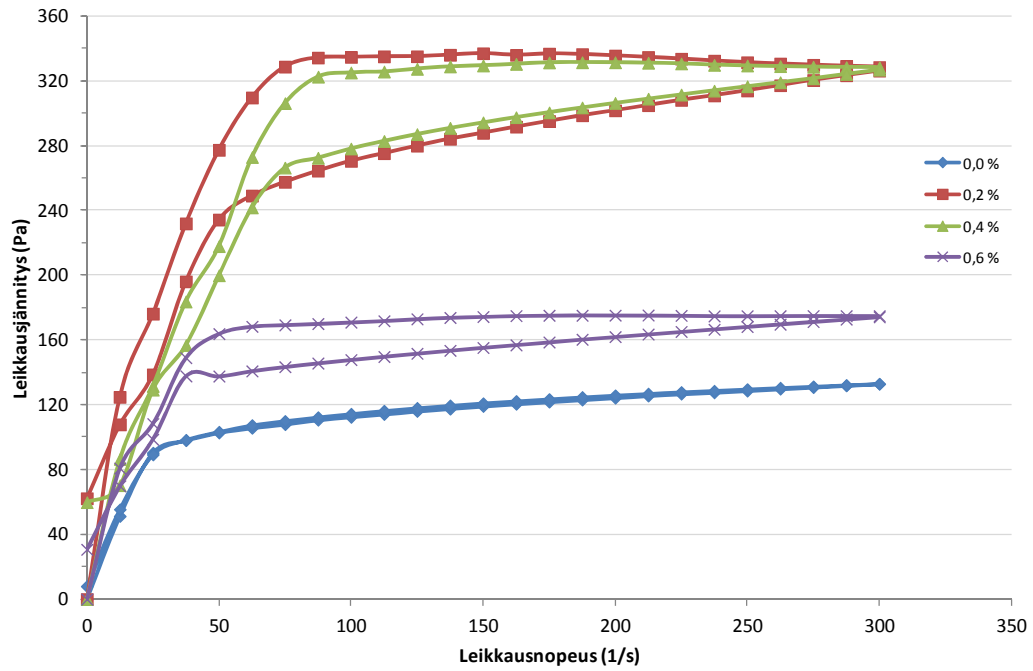
Colloid 240 43 %



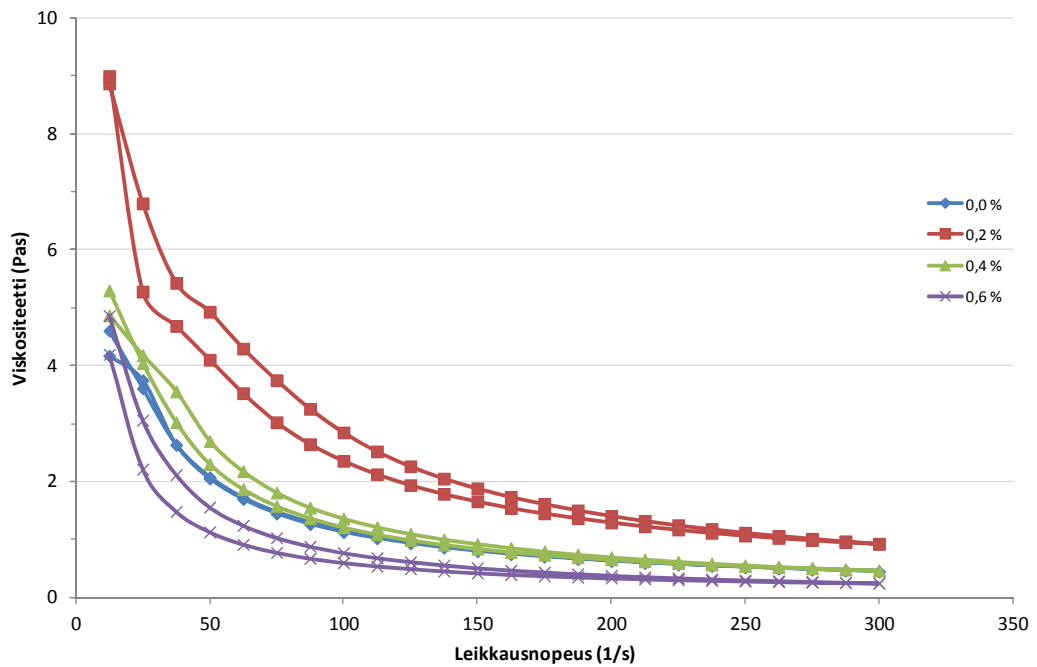
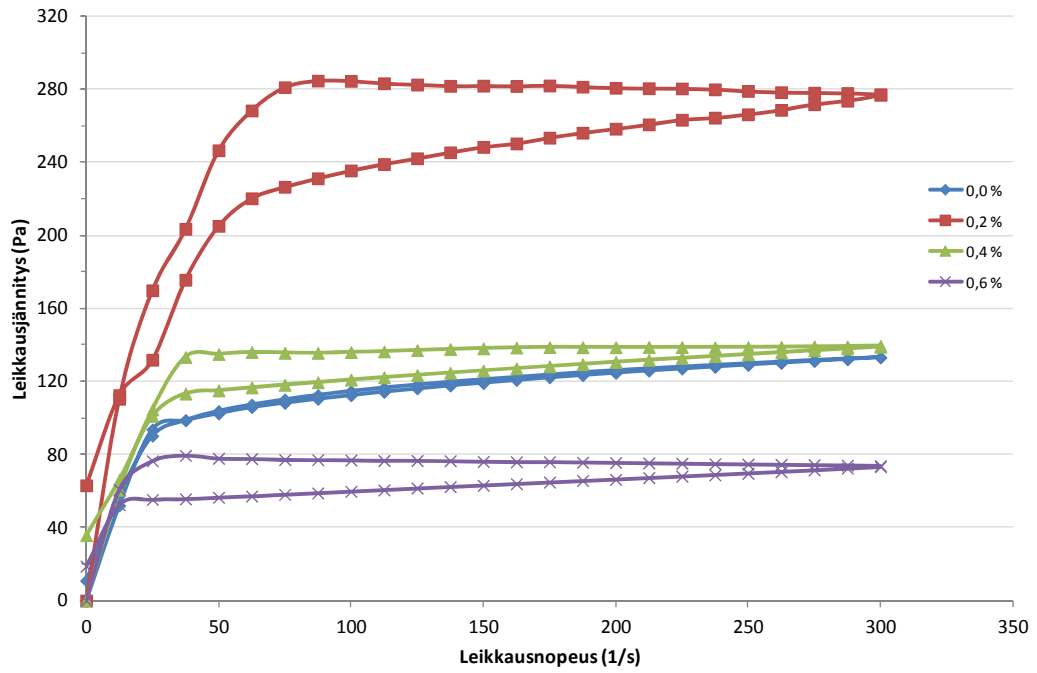
Colloid 2332 43,4 %



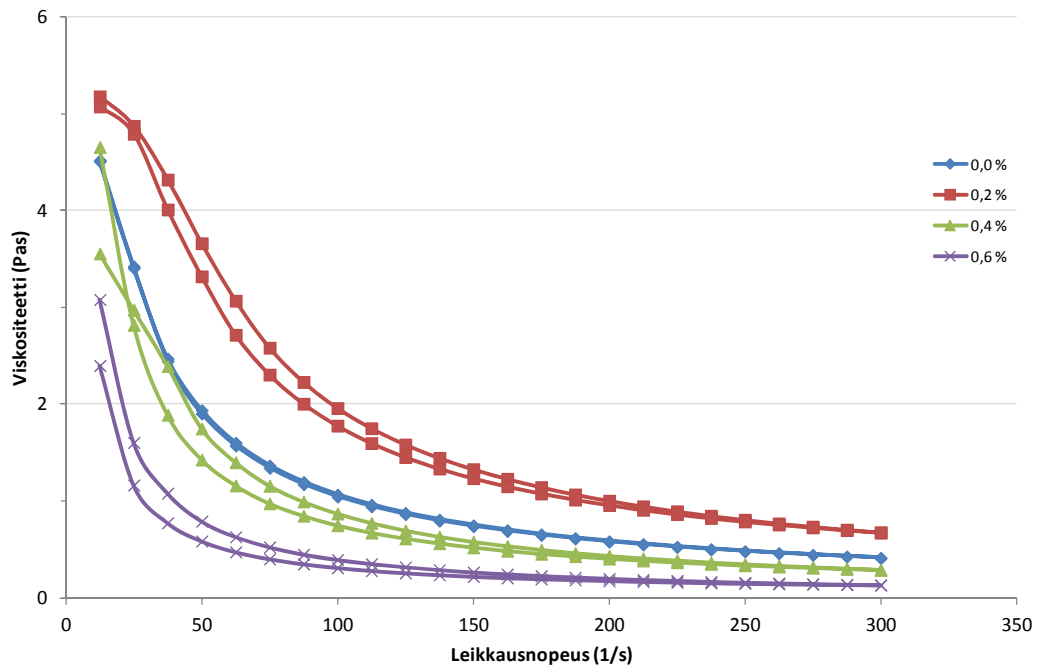
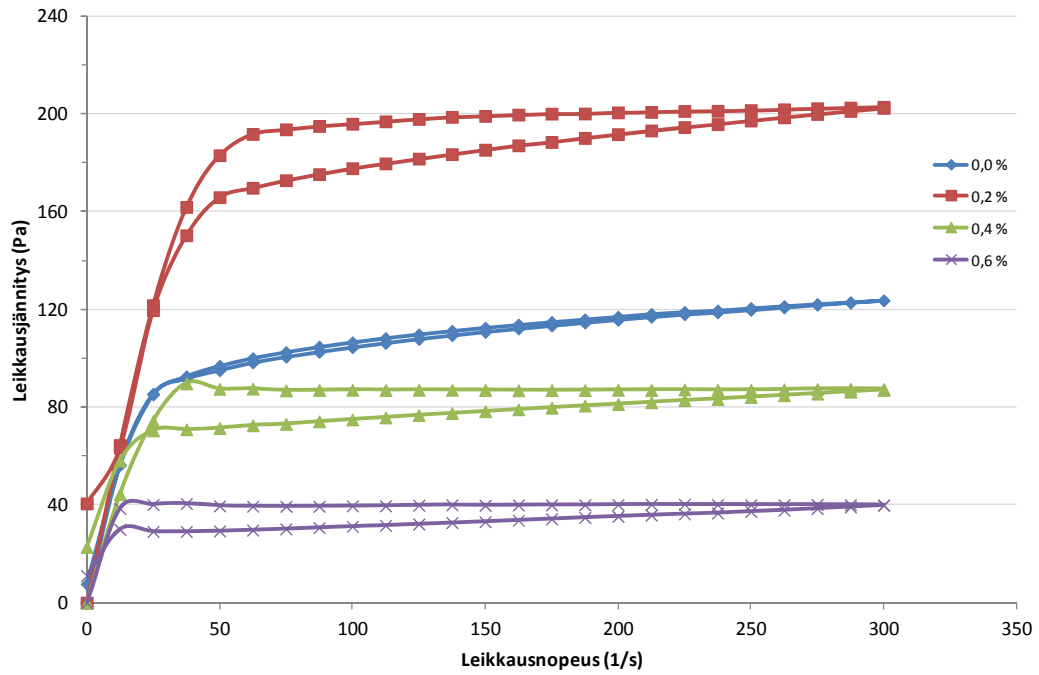
Colloid 2640 KAP 47,8 %



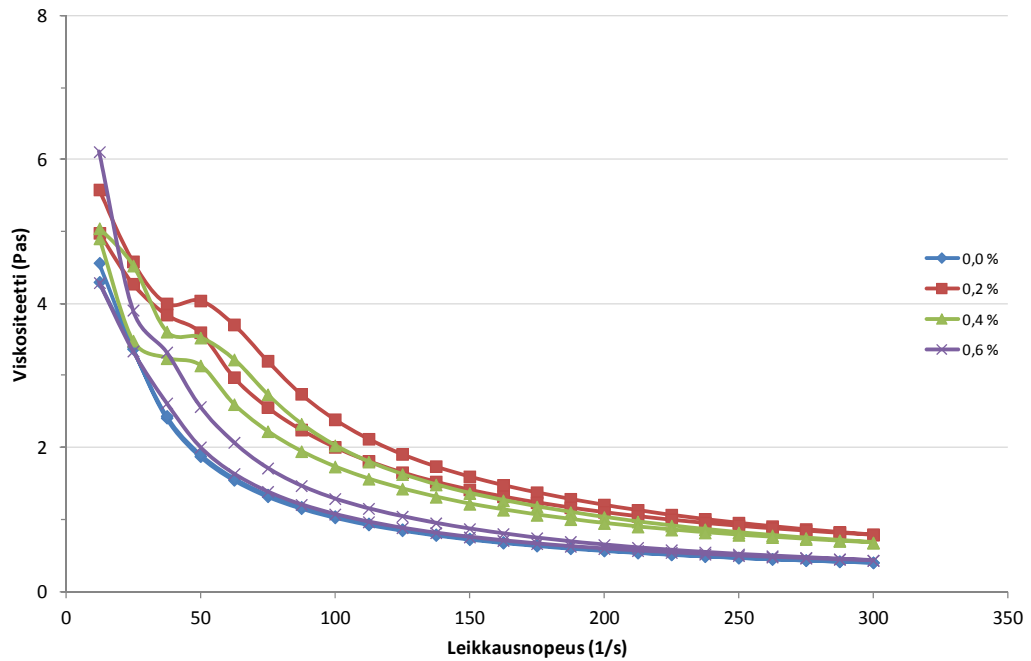
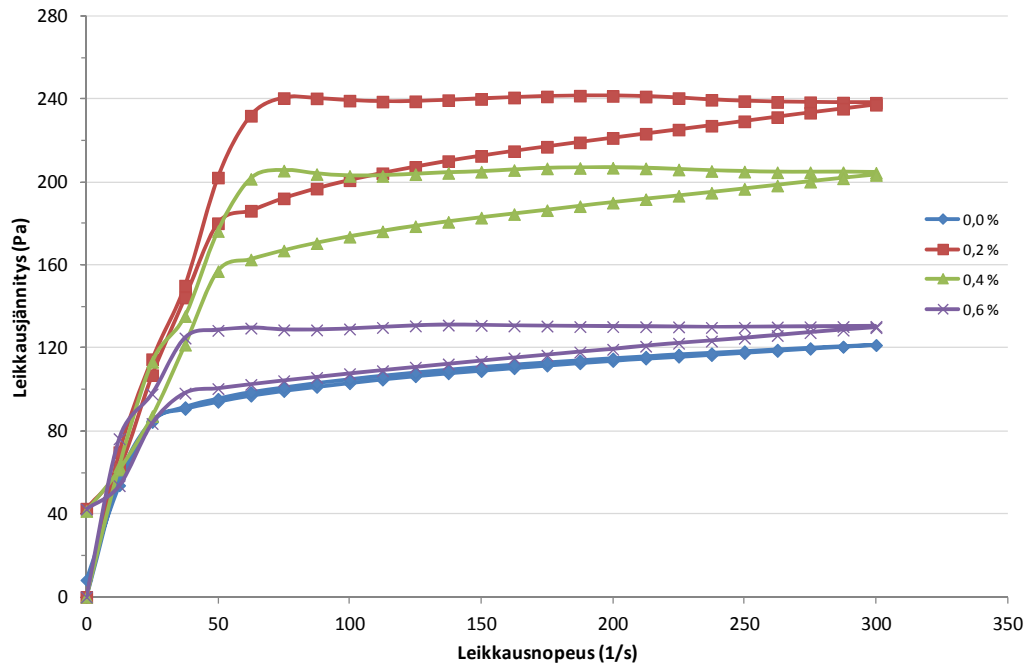
Colloid 2640B KAP 45,6 %



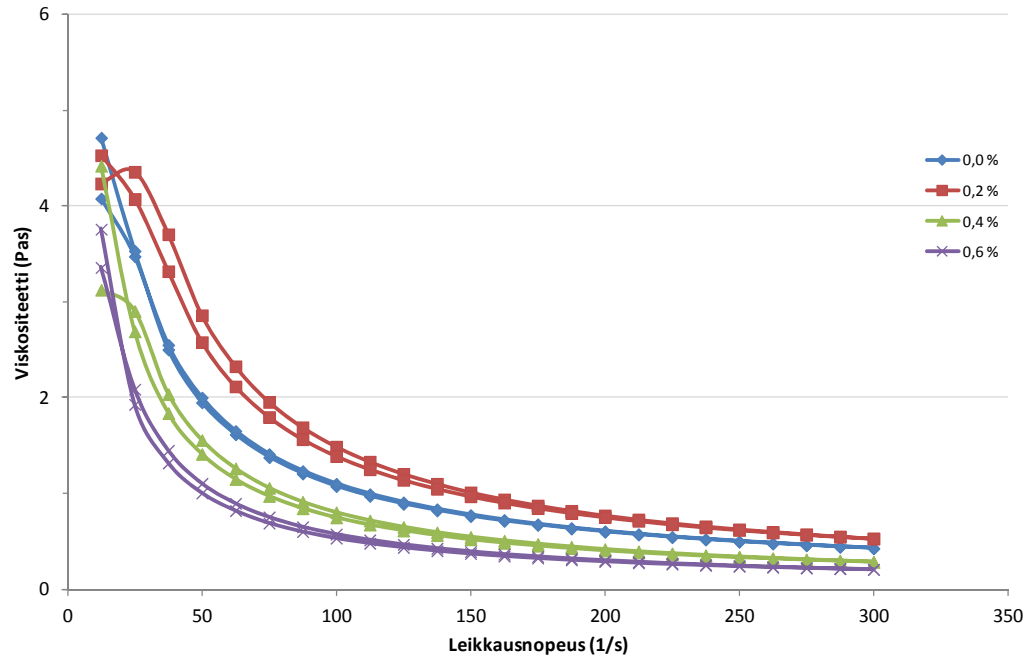
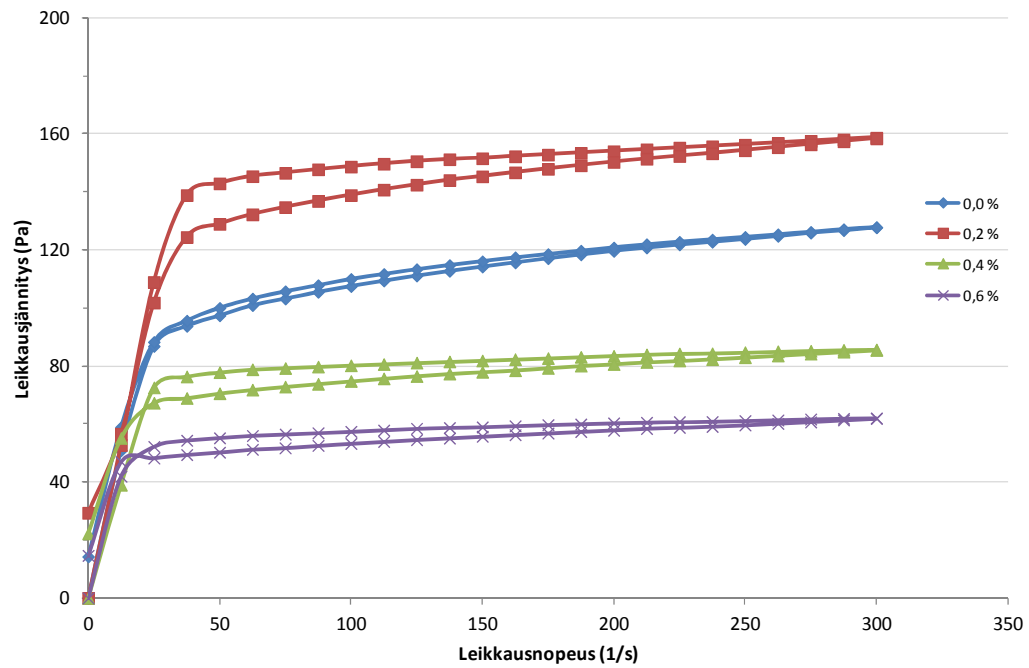
C-3000A 41 % pH 7,4



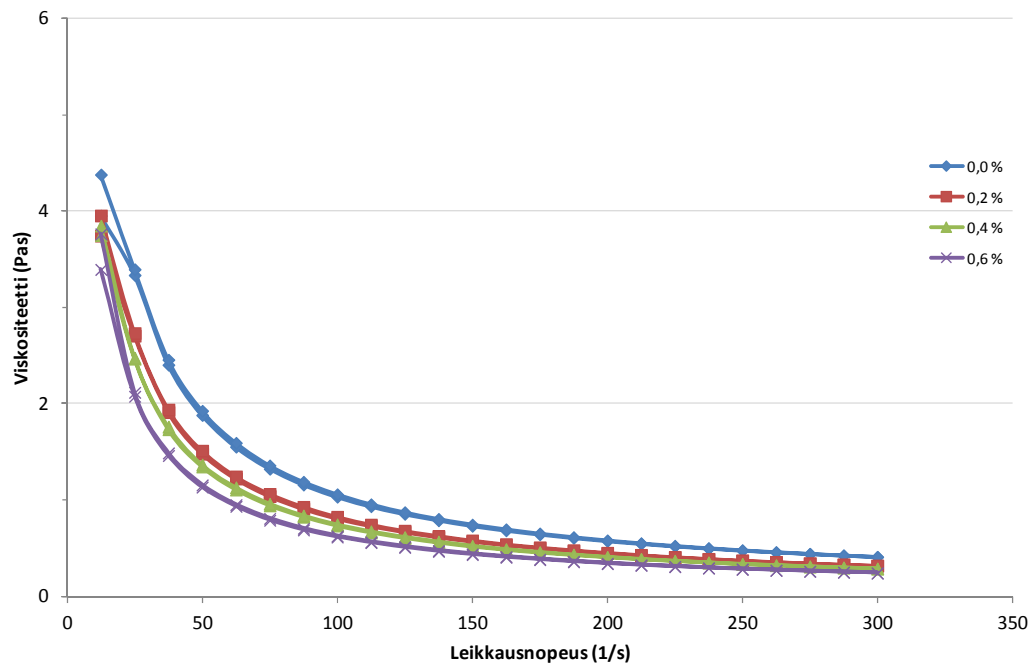
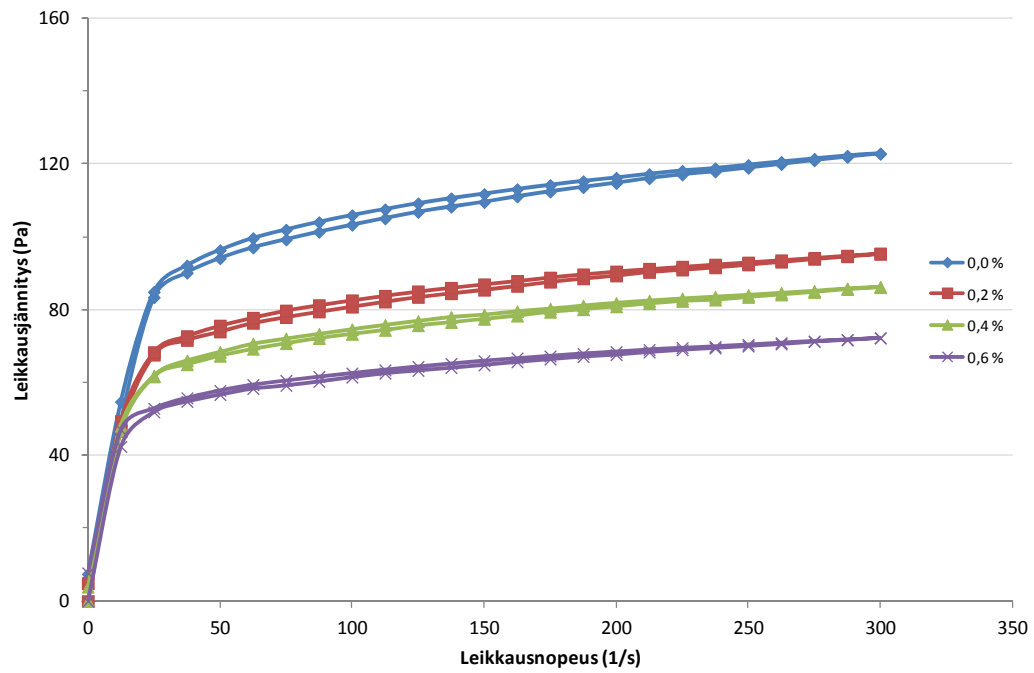
C-3000B 58 % pH 2,7



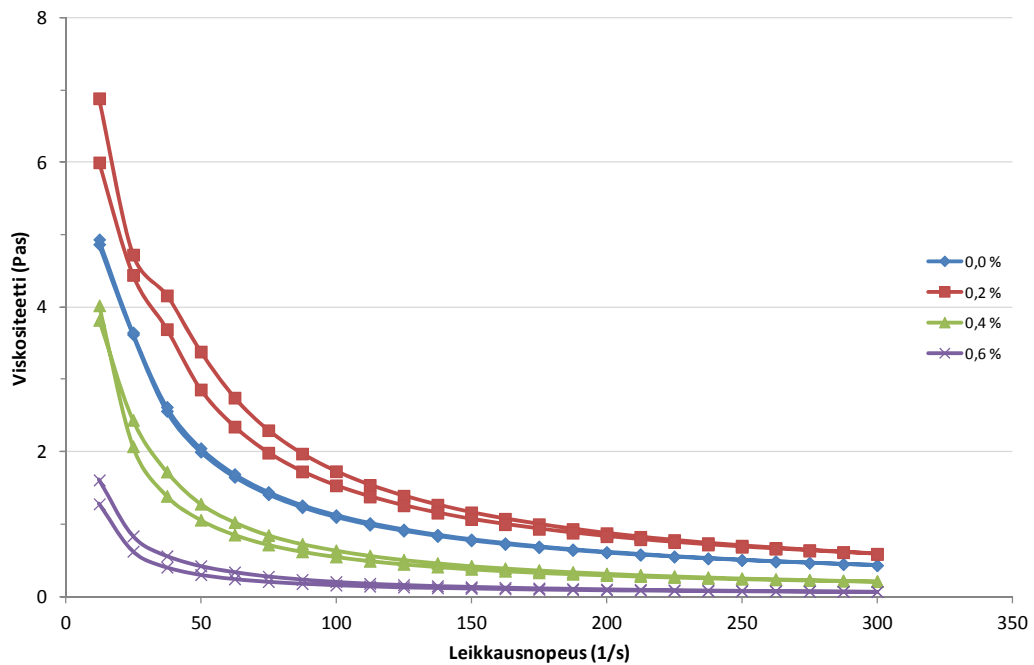
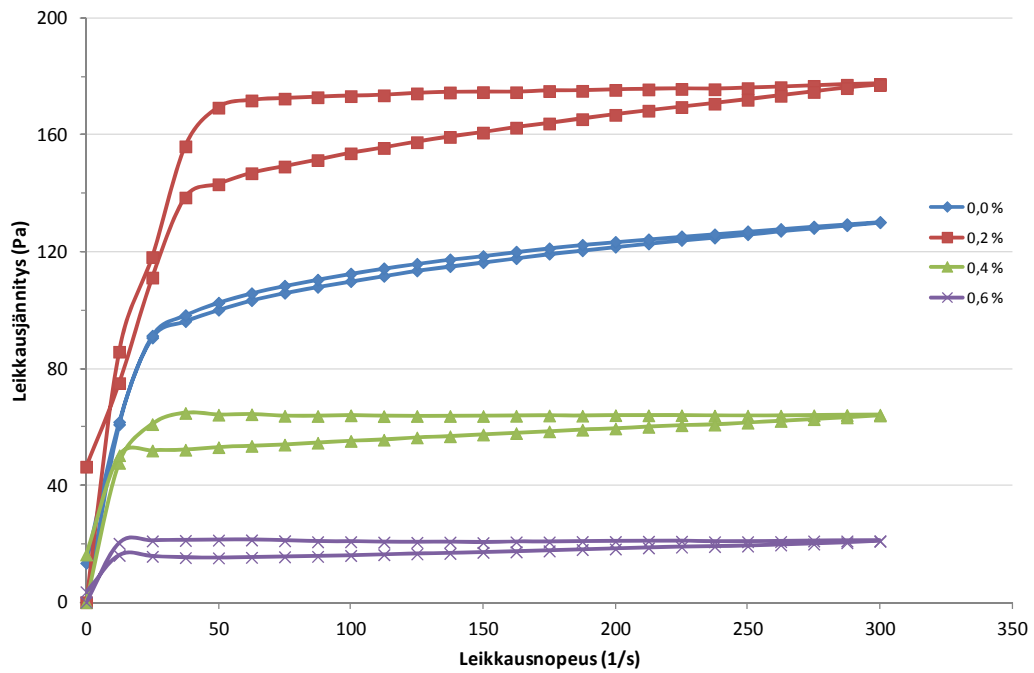
Kemguard 2253S 48,2 %



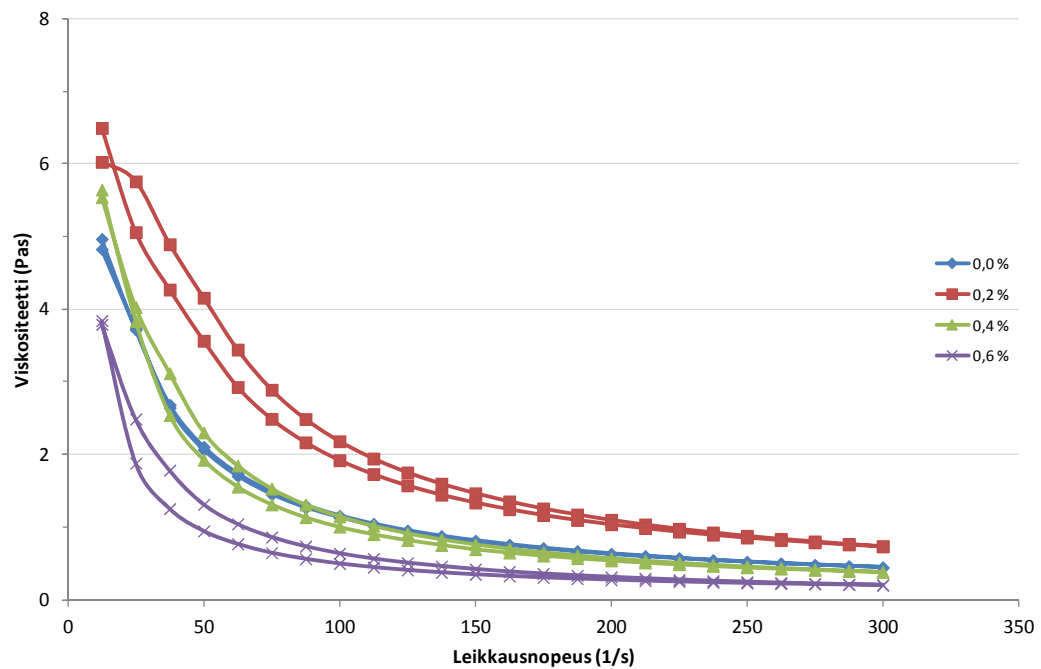
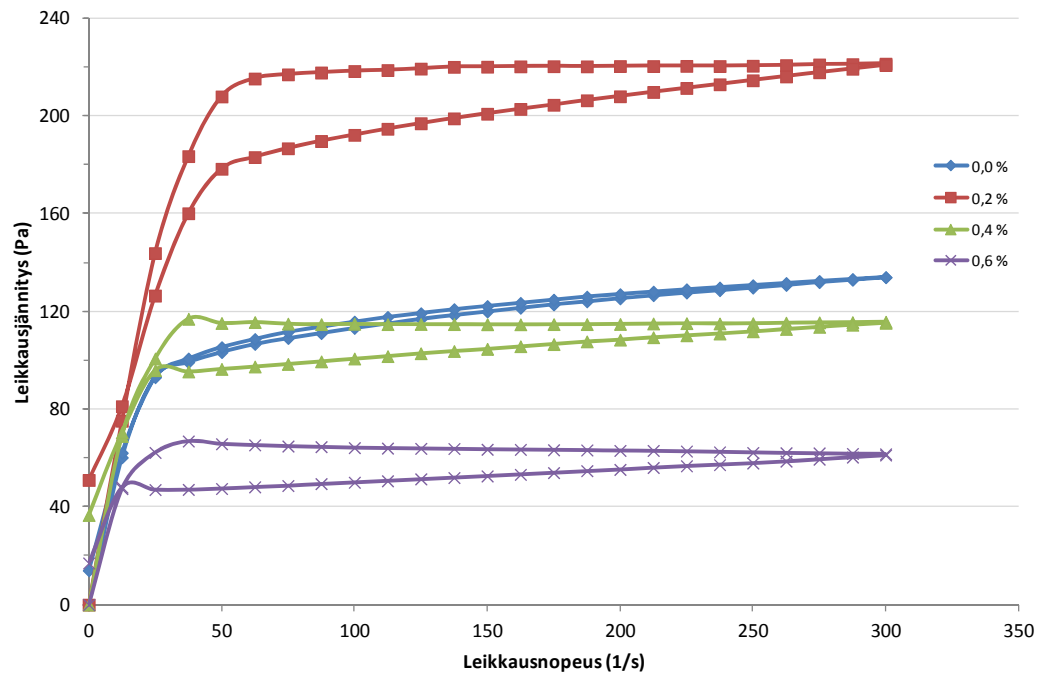
Etyleeniglykoli 99,5 %



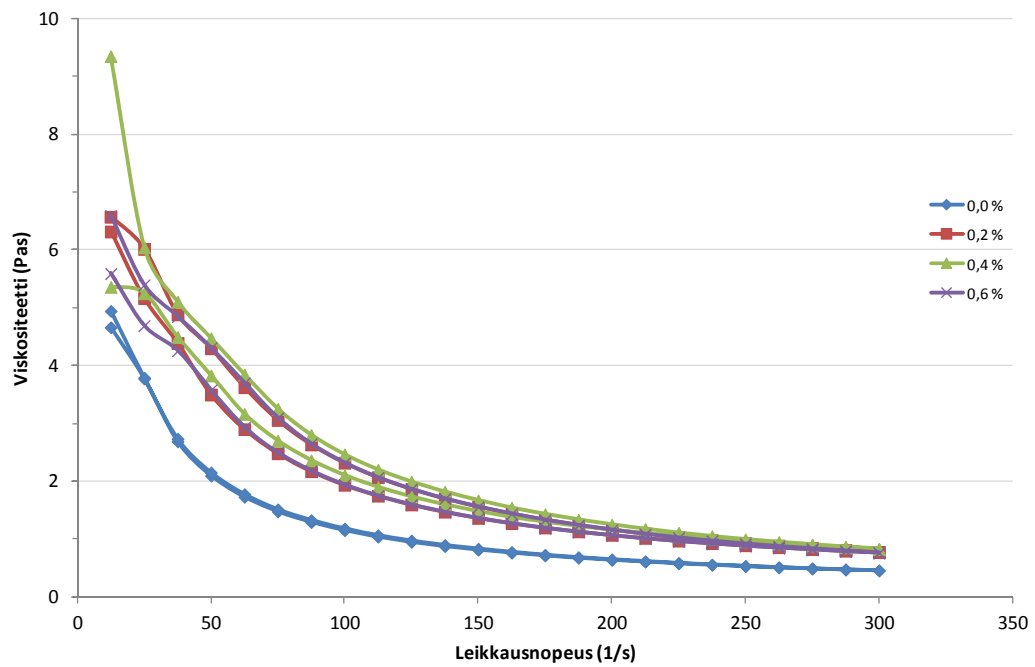
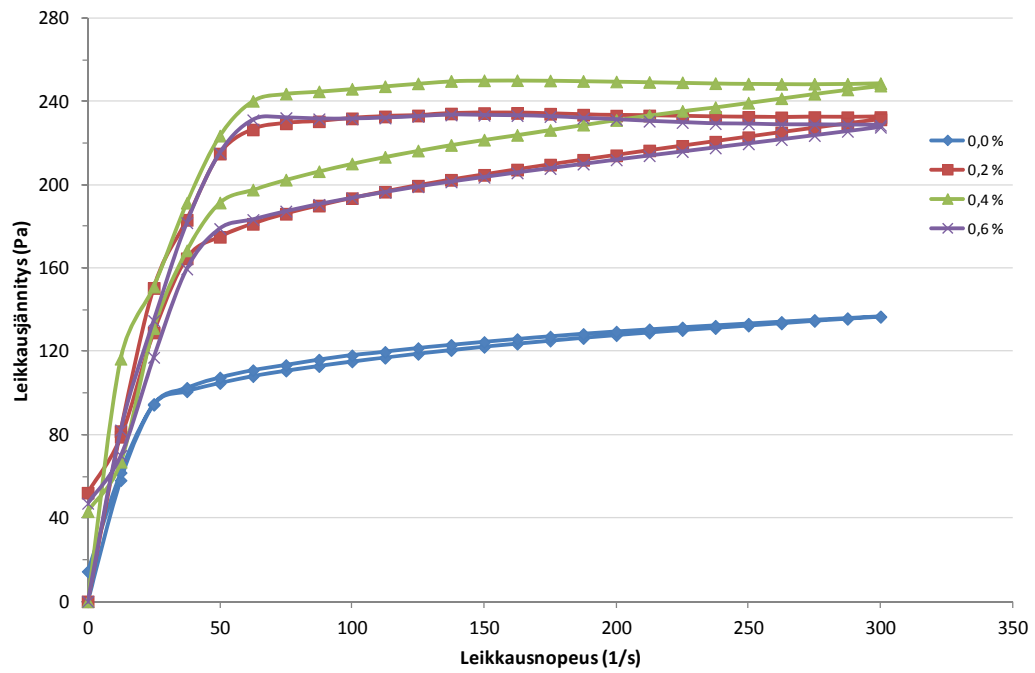
LM-04-76-01 KAP 45 %



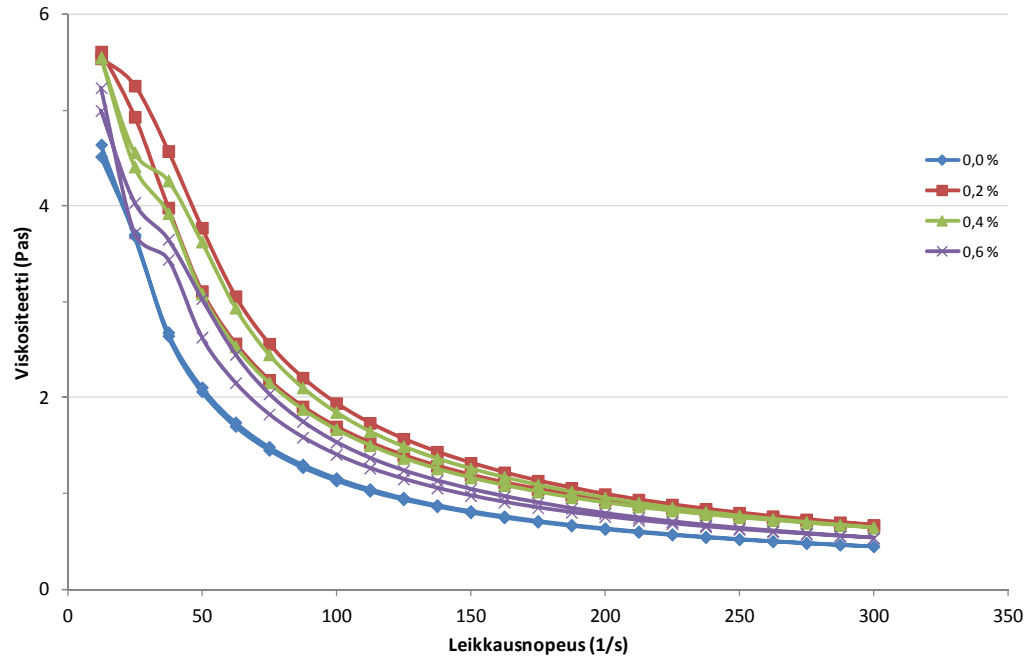
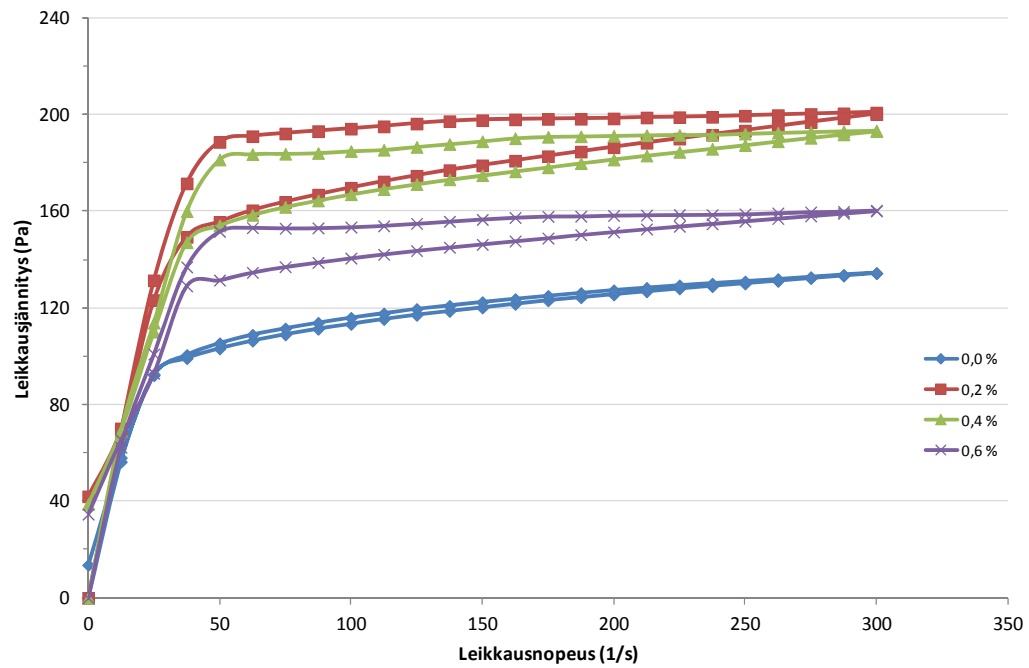
LM-04-76-03 KAP 45,2 %



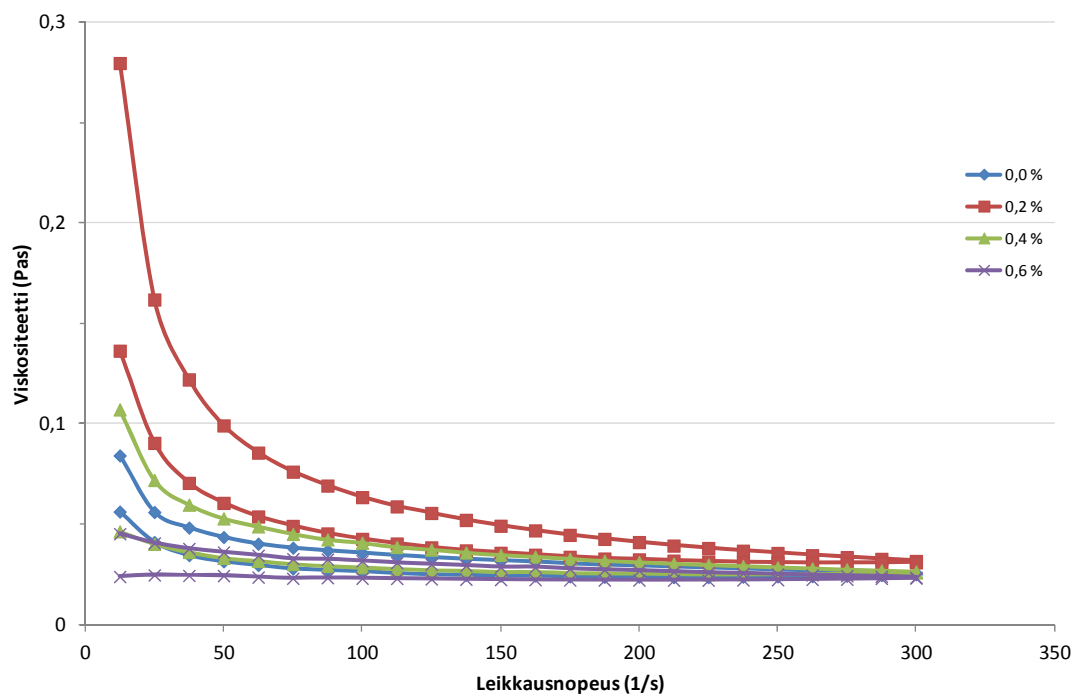
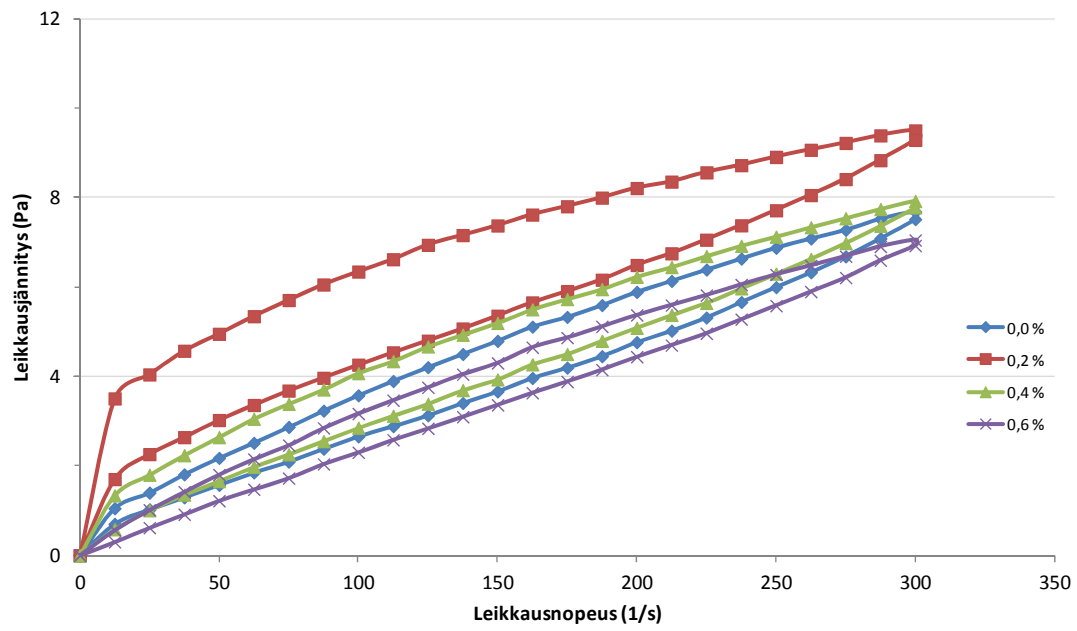
LM-04-76-06 KAP 42,8 %



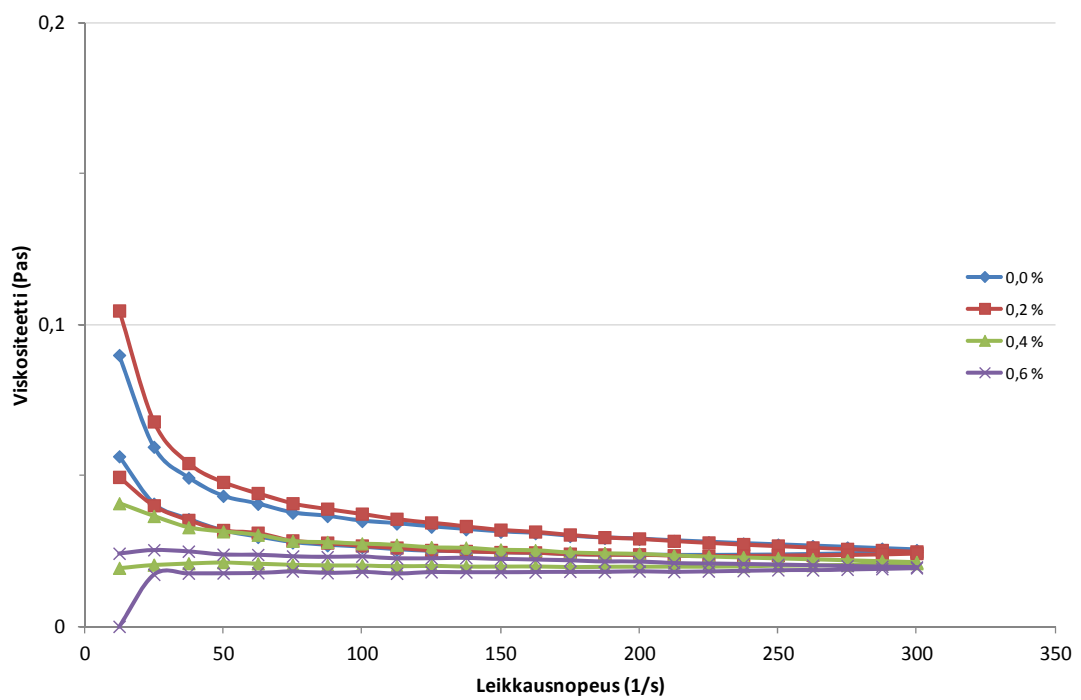
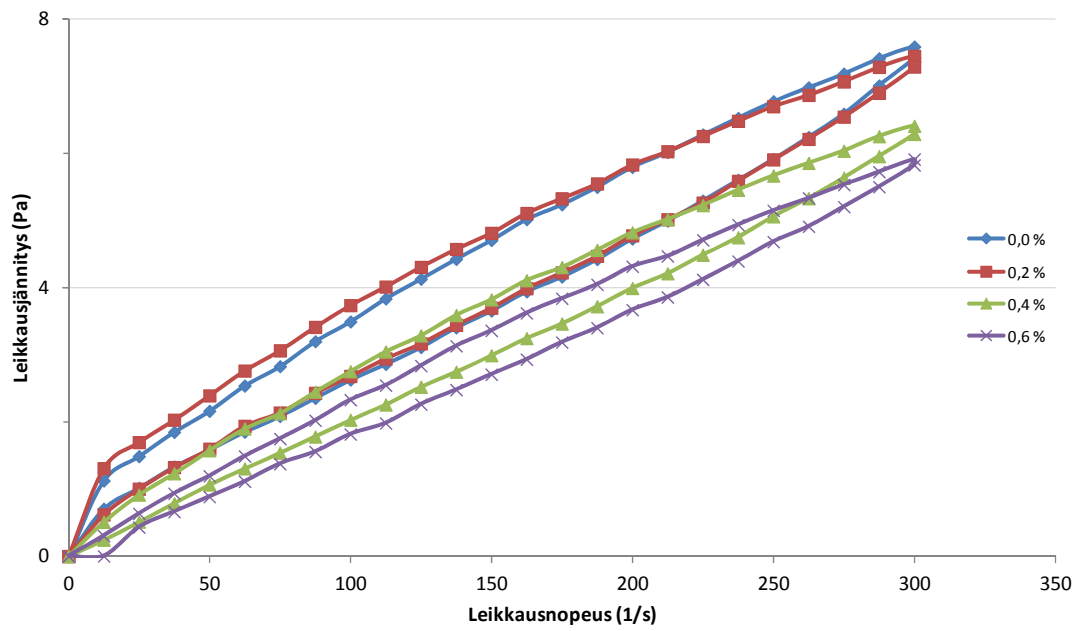
LM-04-76-07 KAP 38,6 %



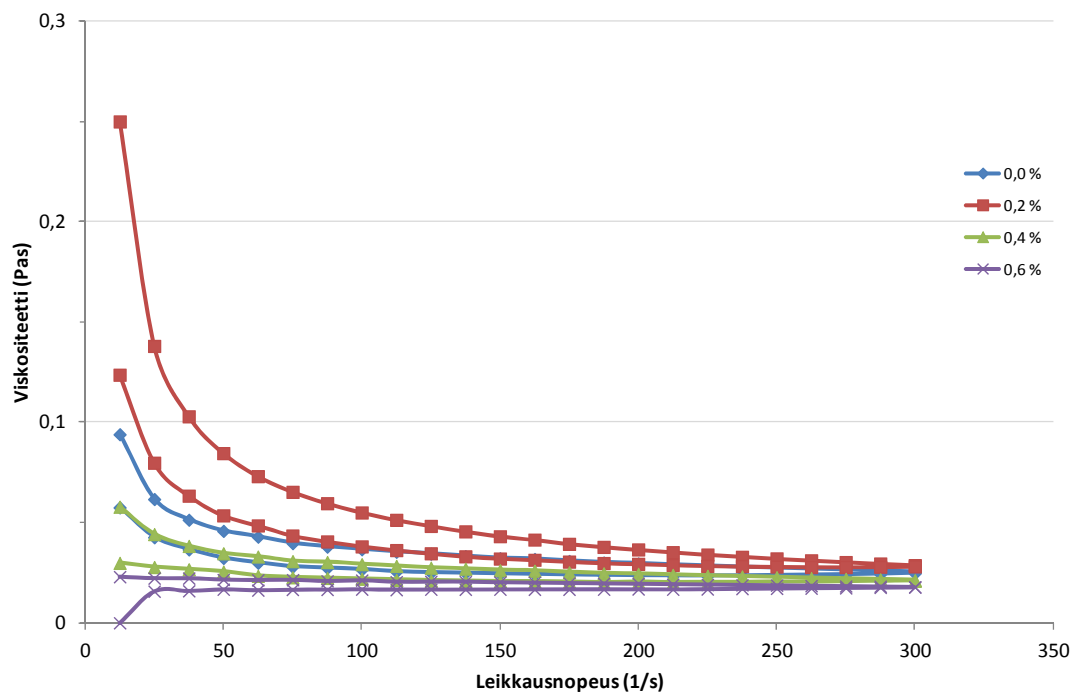
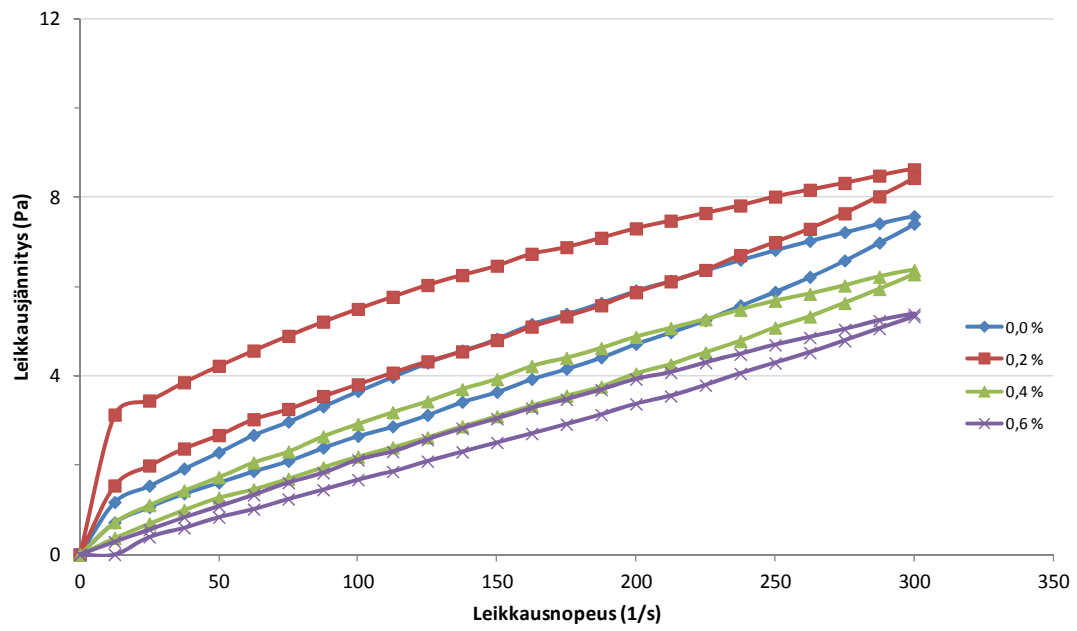
Colloid 207 KAP 45 %



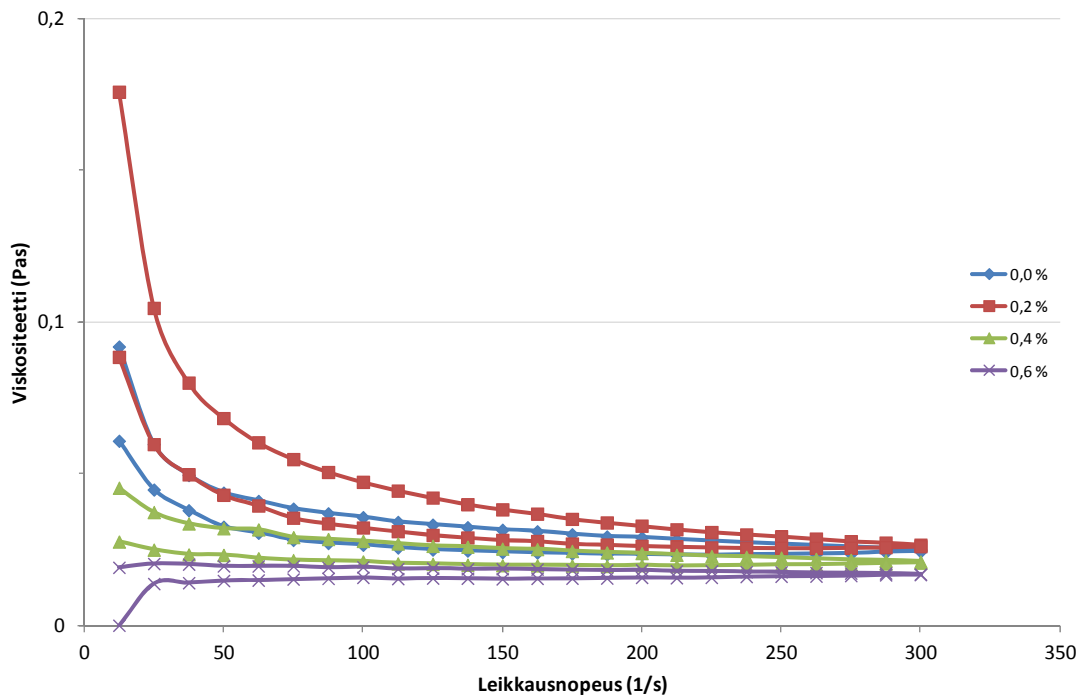
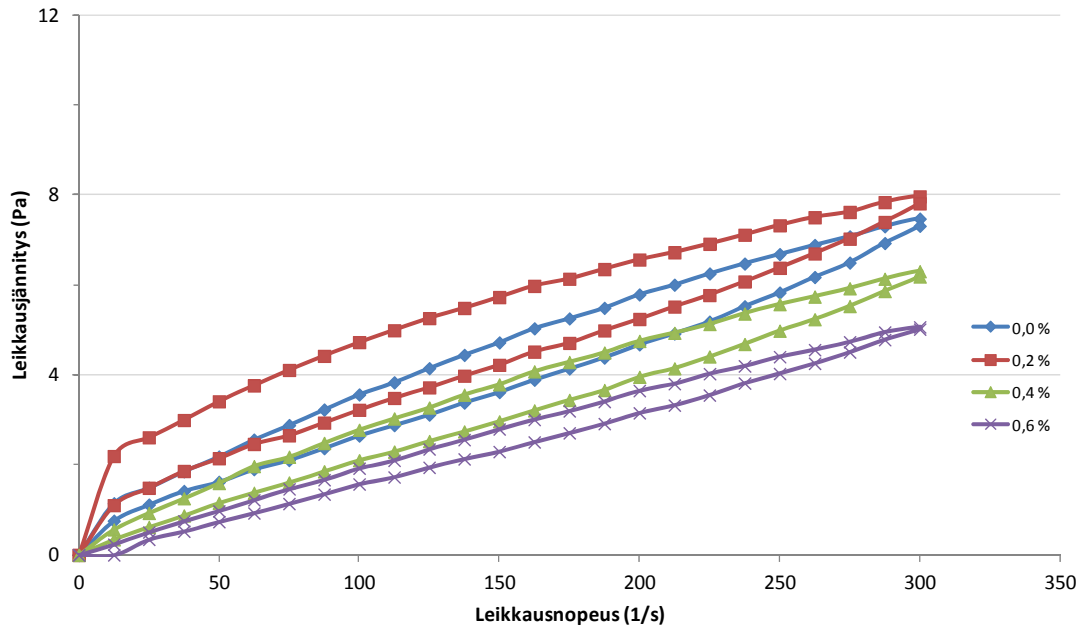
Colloid 211 43 %



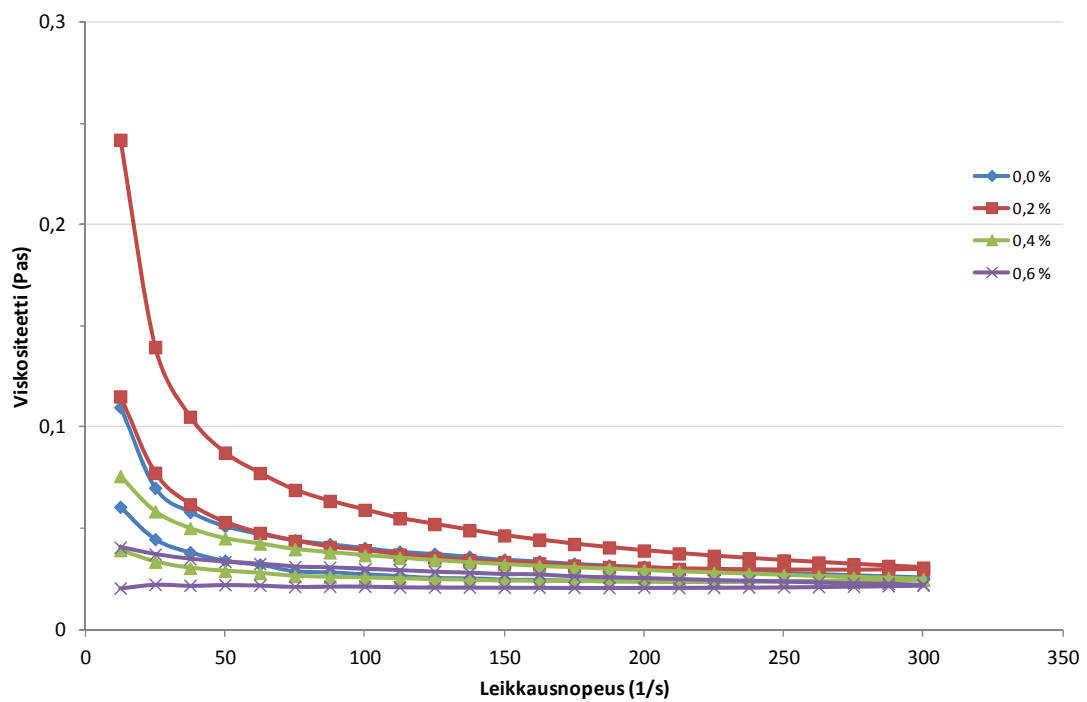
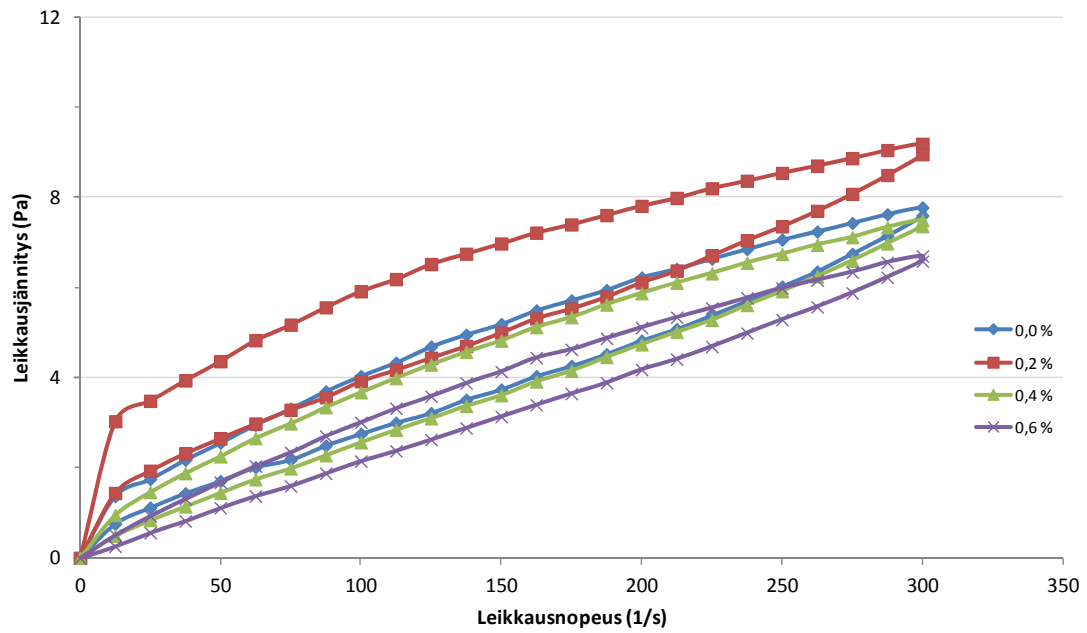
Colloid 220 42 %



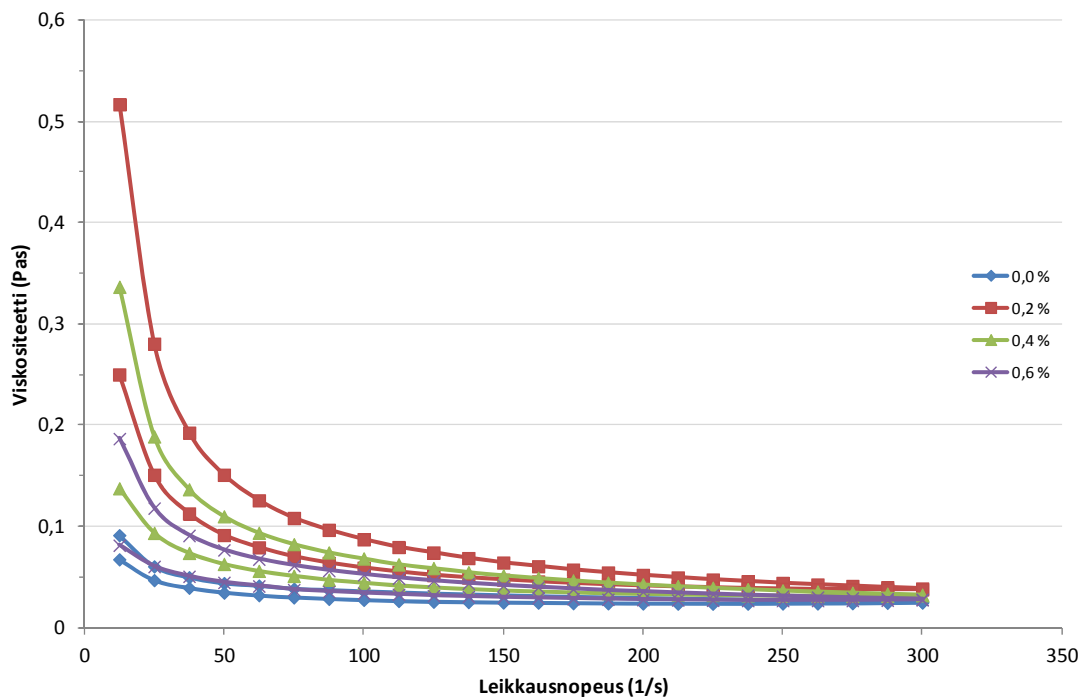
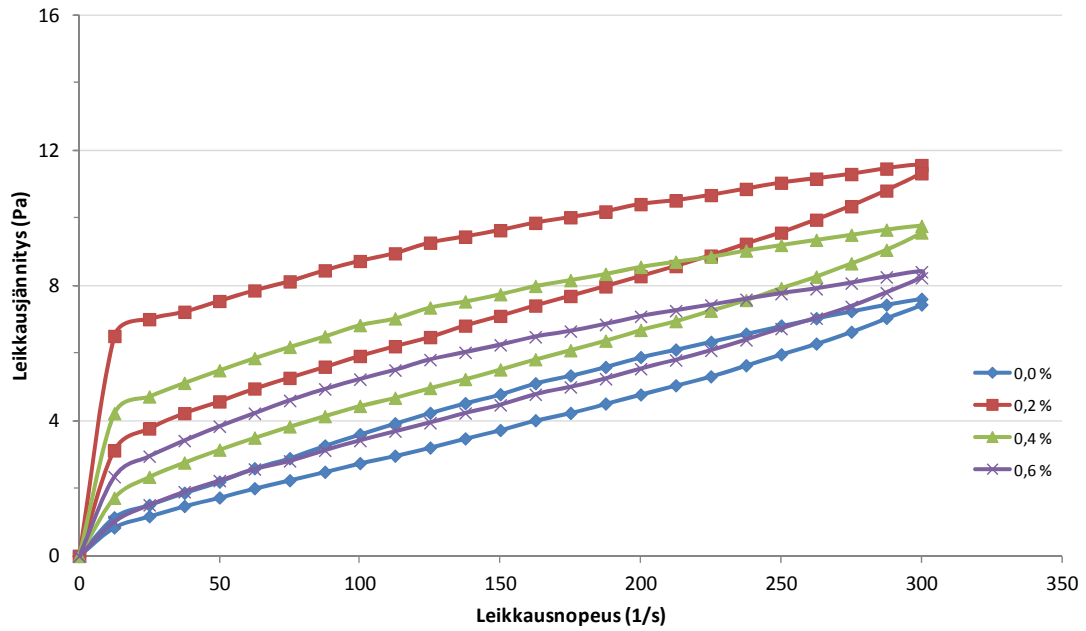
Colloid 240 43 %



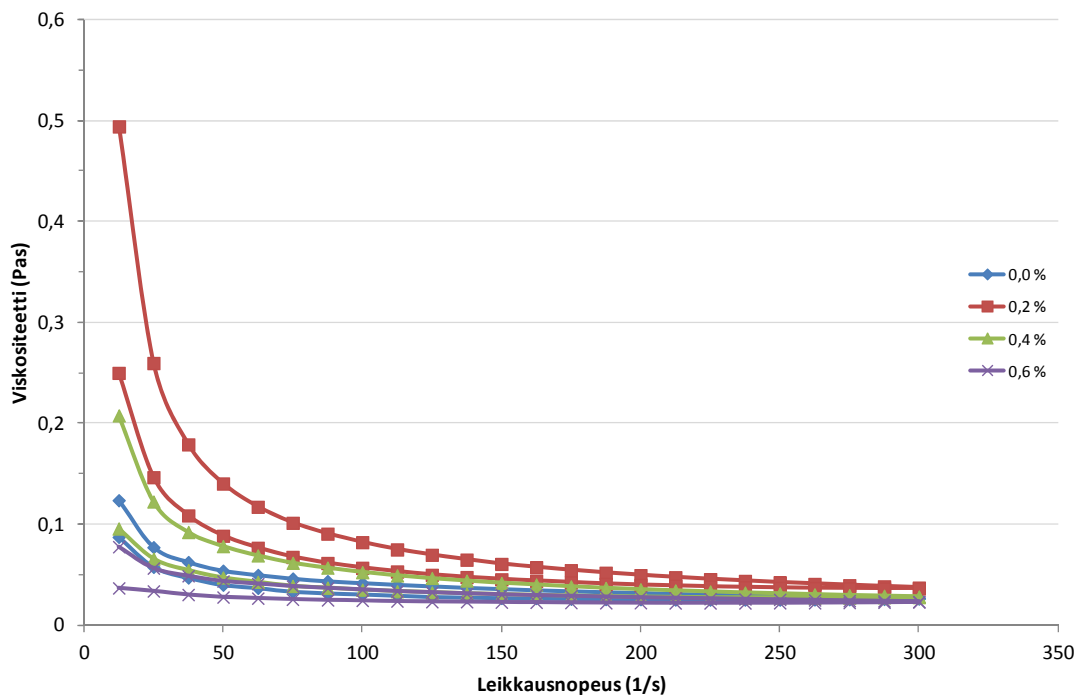
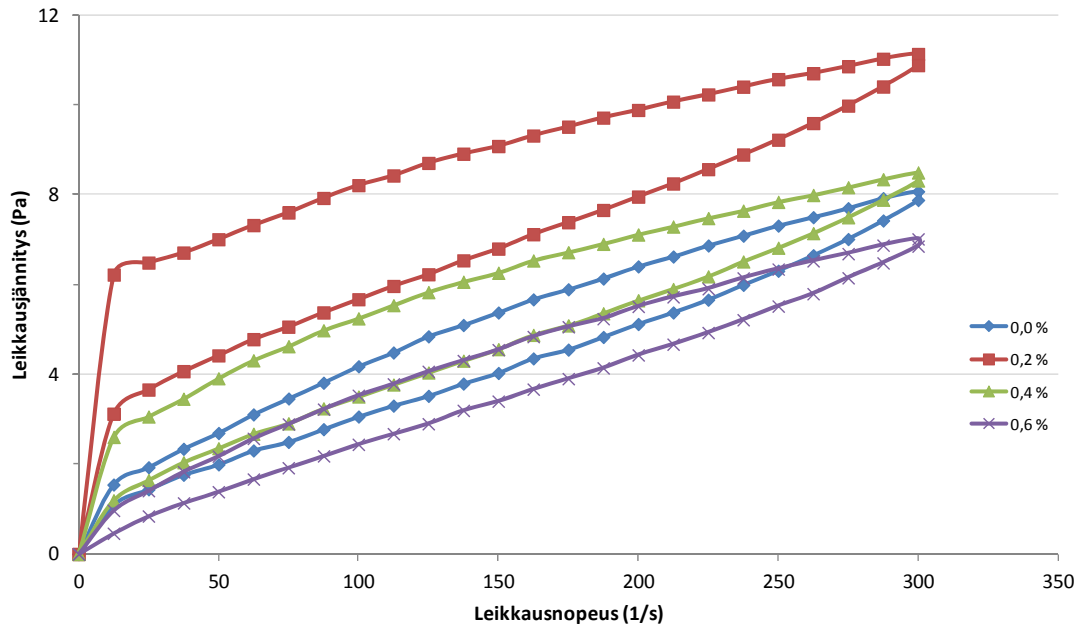
Colloid 2332 43,4 %



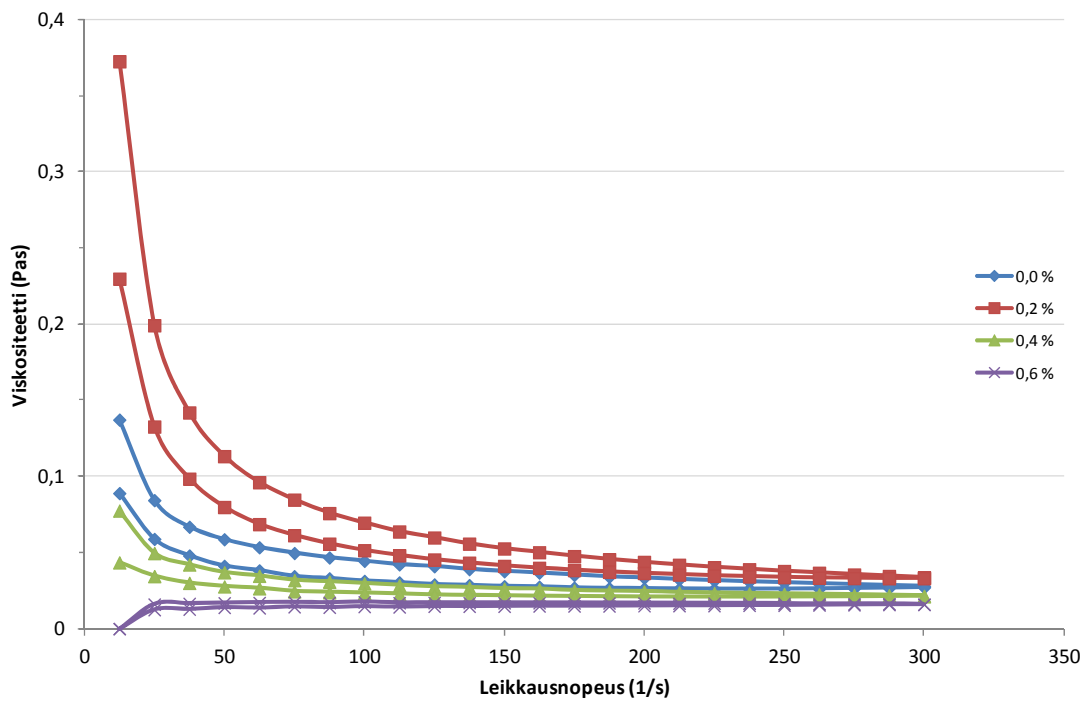
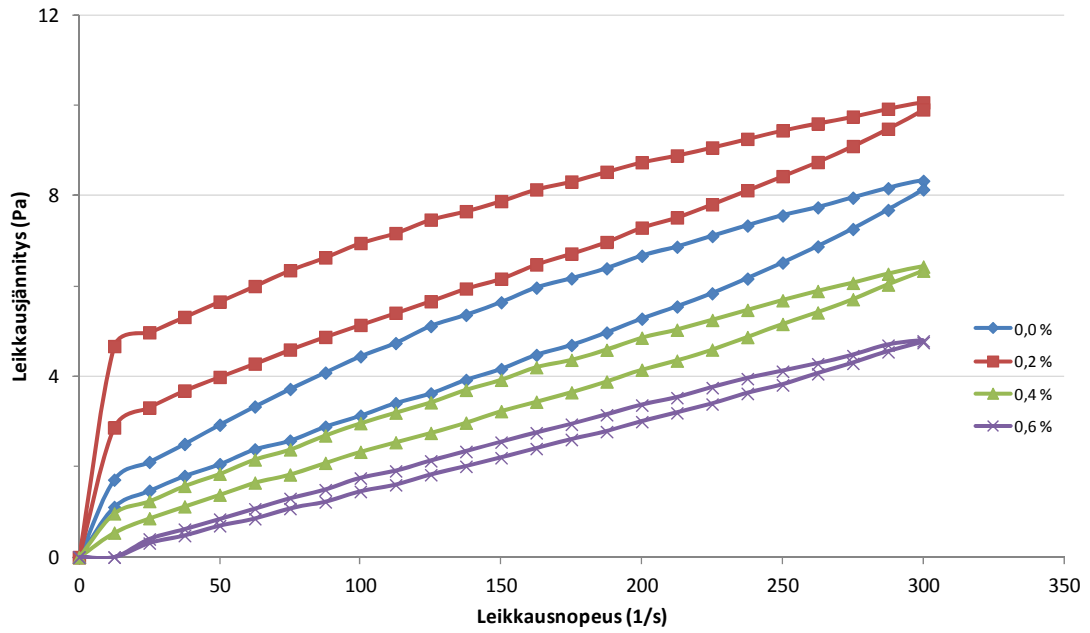
Colloid 2640 KAP 47,8 %



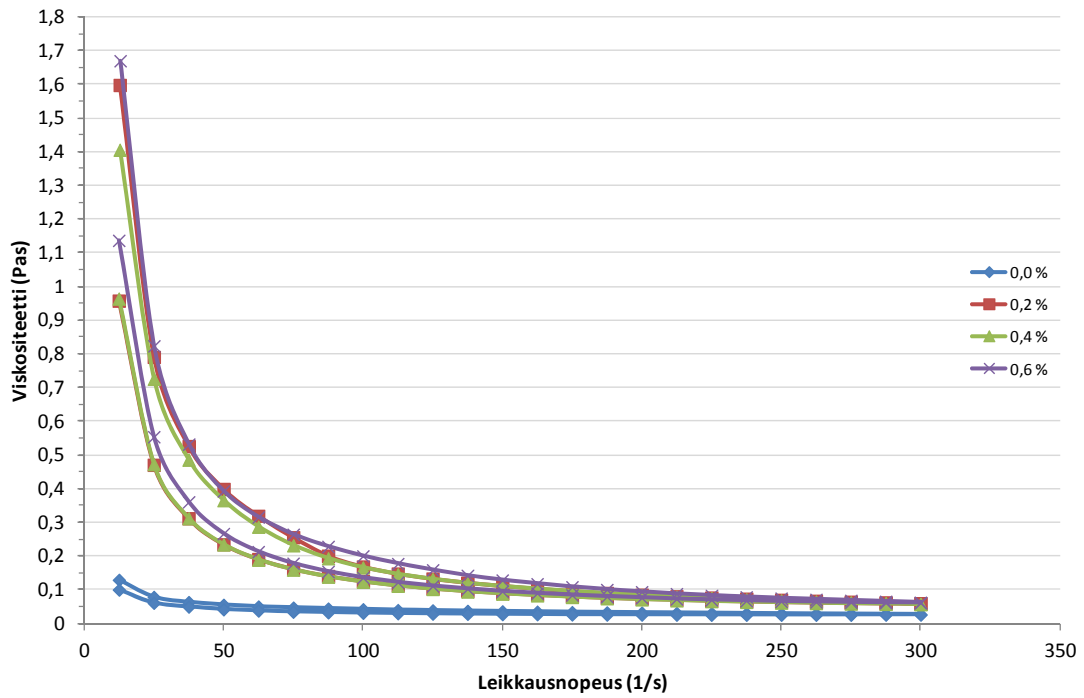
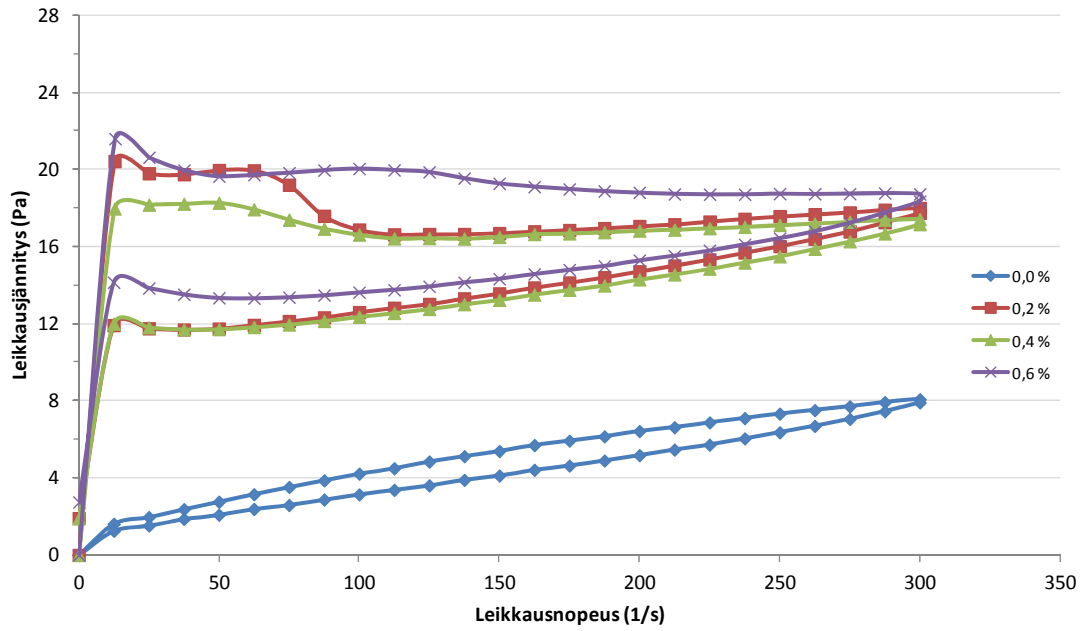
Colloid 2640B KAP 45,6 %



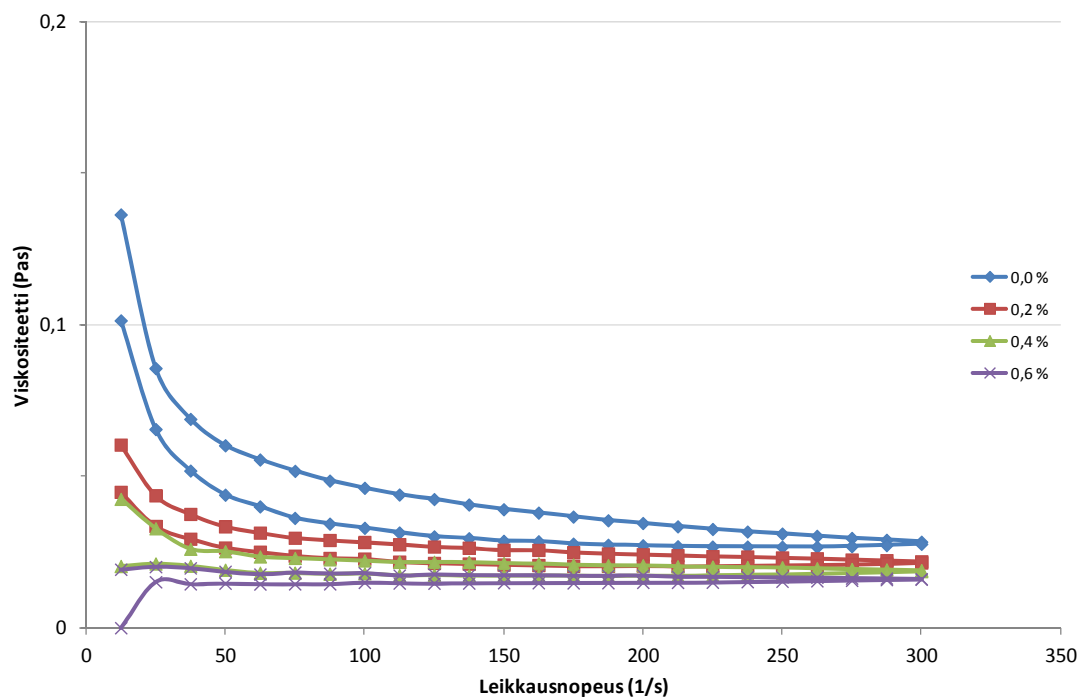
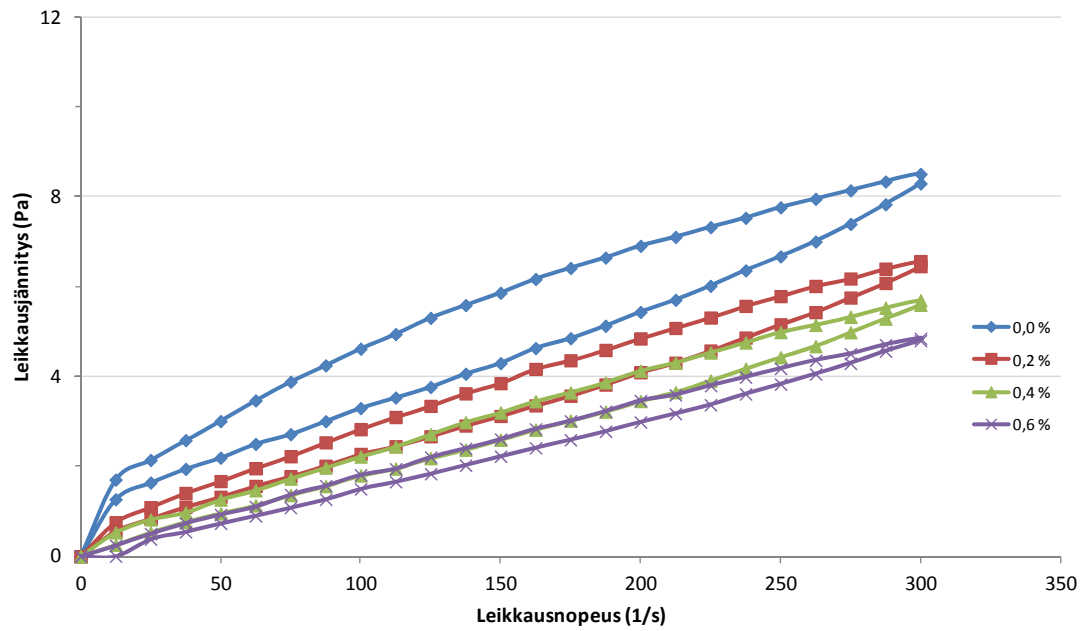
C-3000A 41 % pH 7,4



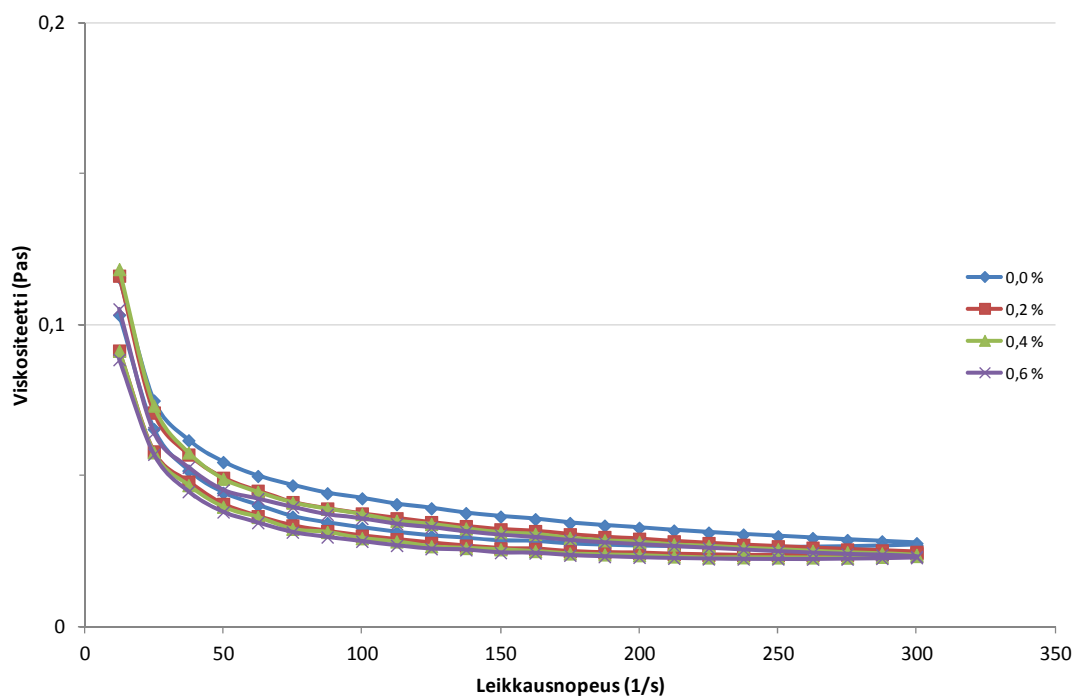
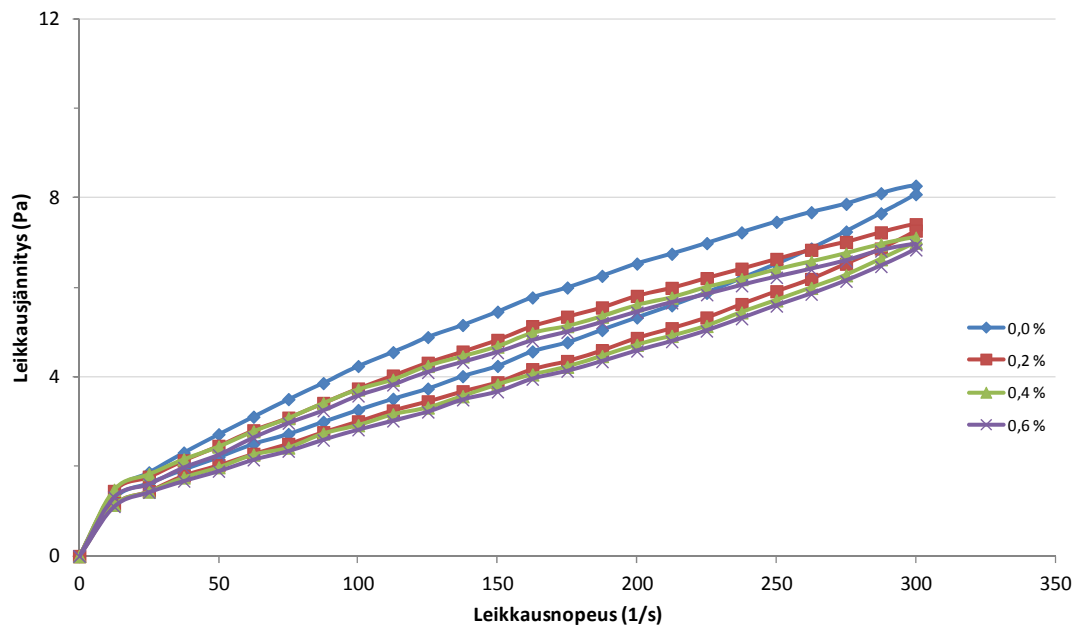
C-3000B 58 % pH 2,7



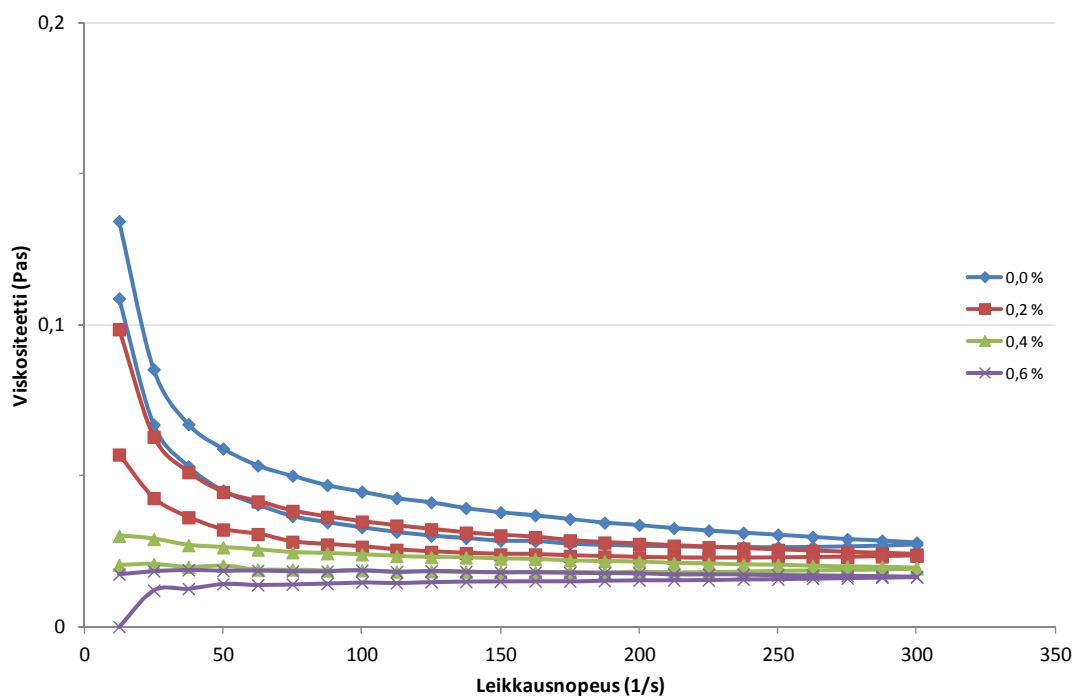
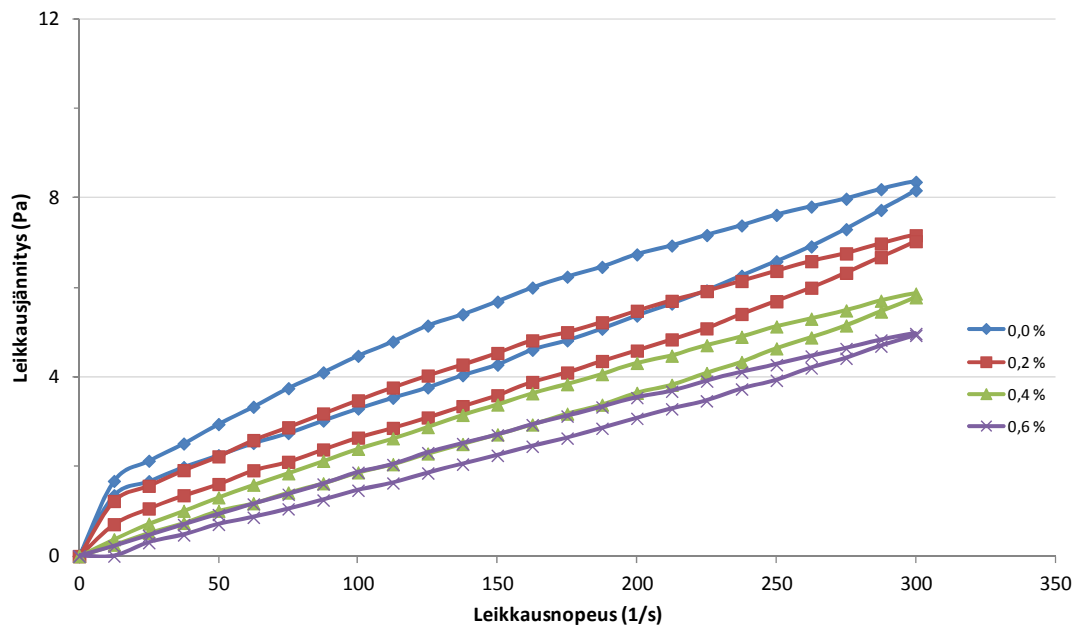
Kemguard 2253S 48,2 %



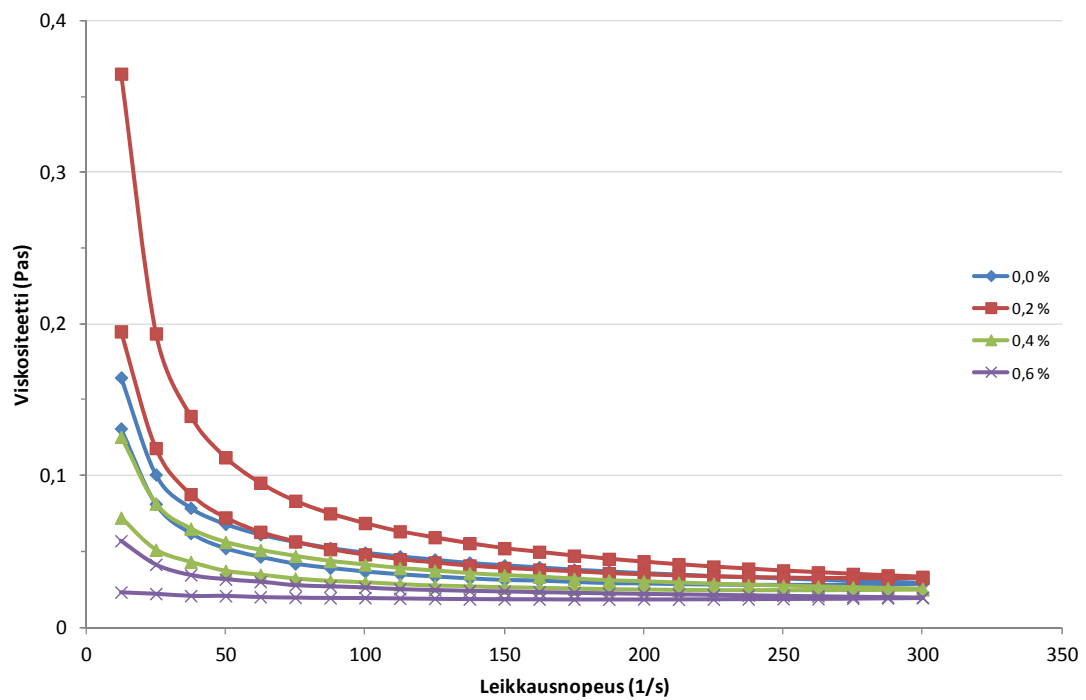
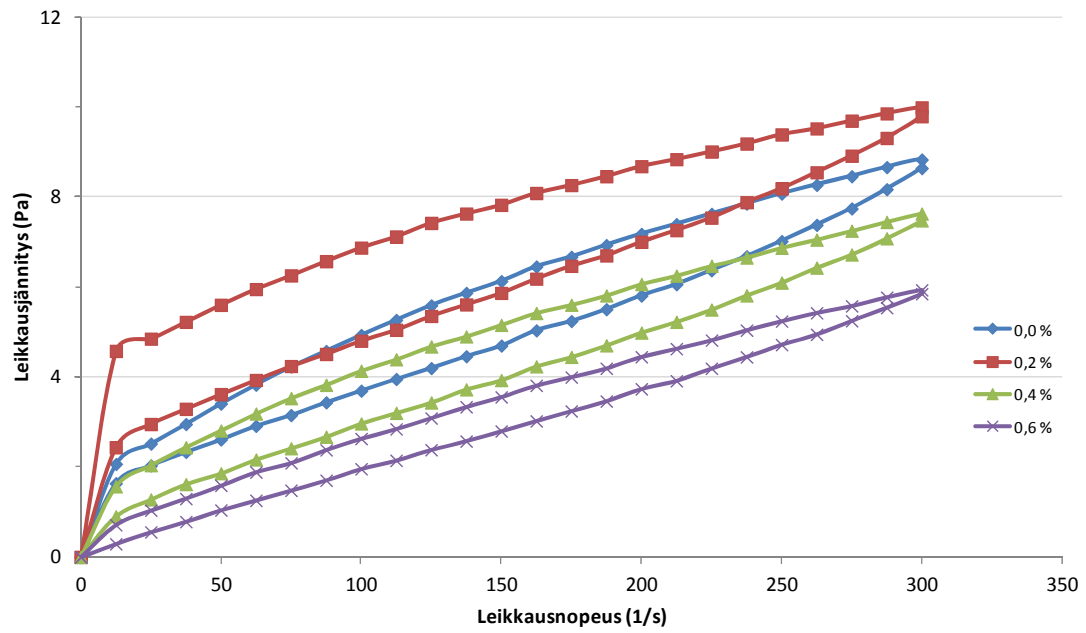
Etyleeniglykoli 99,5 %



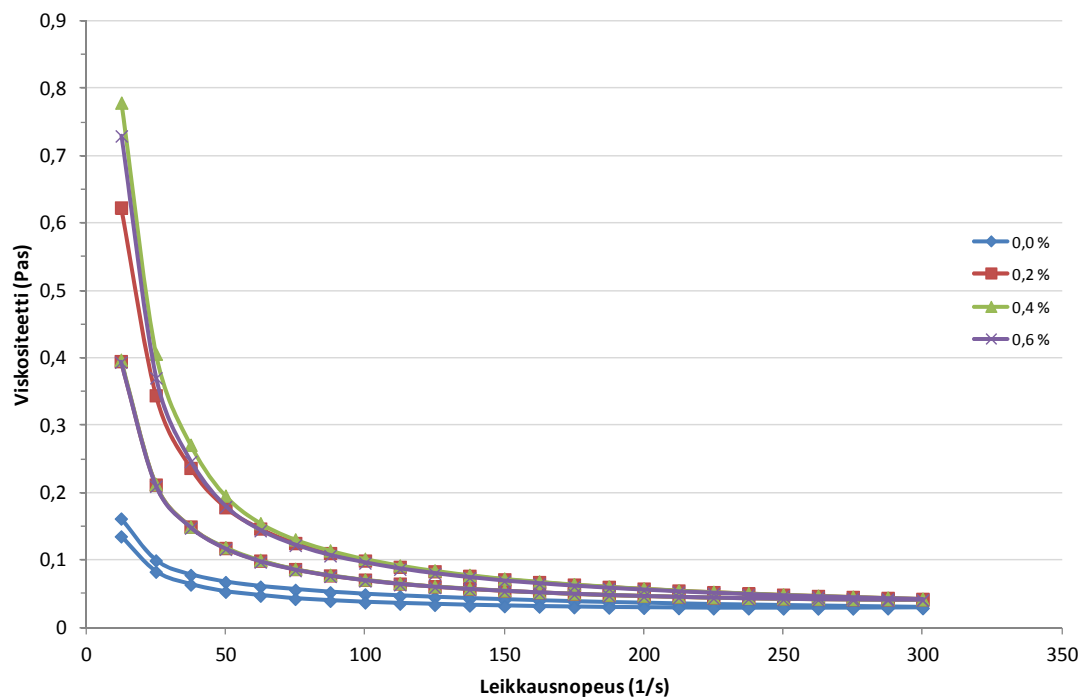
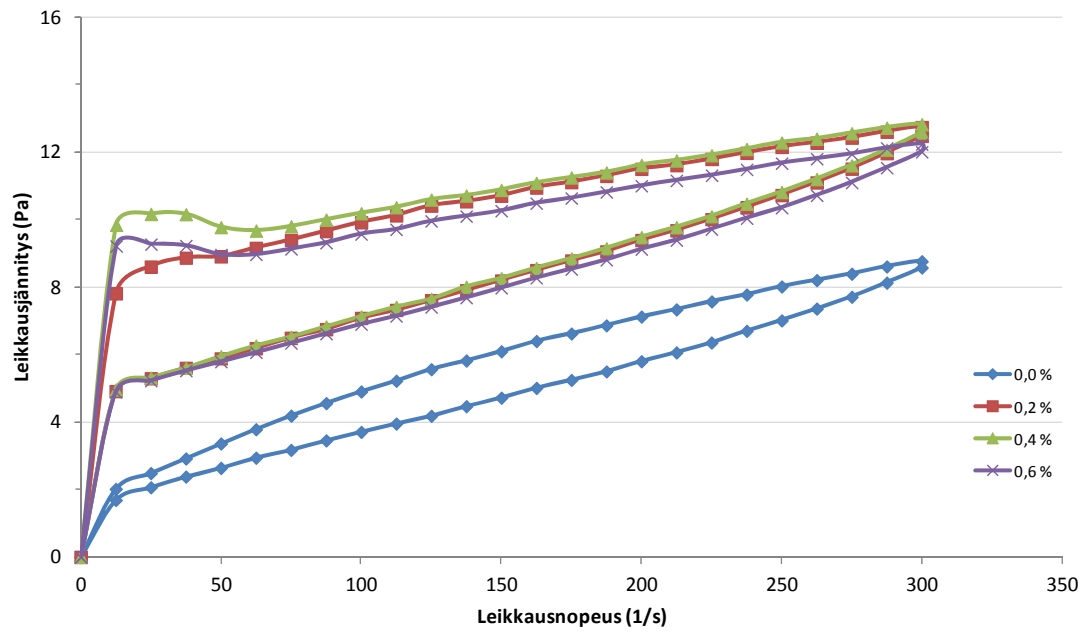
LM-04-76-01 KAP 45 %



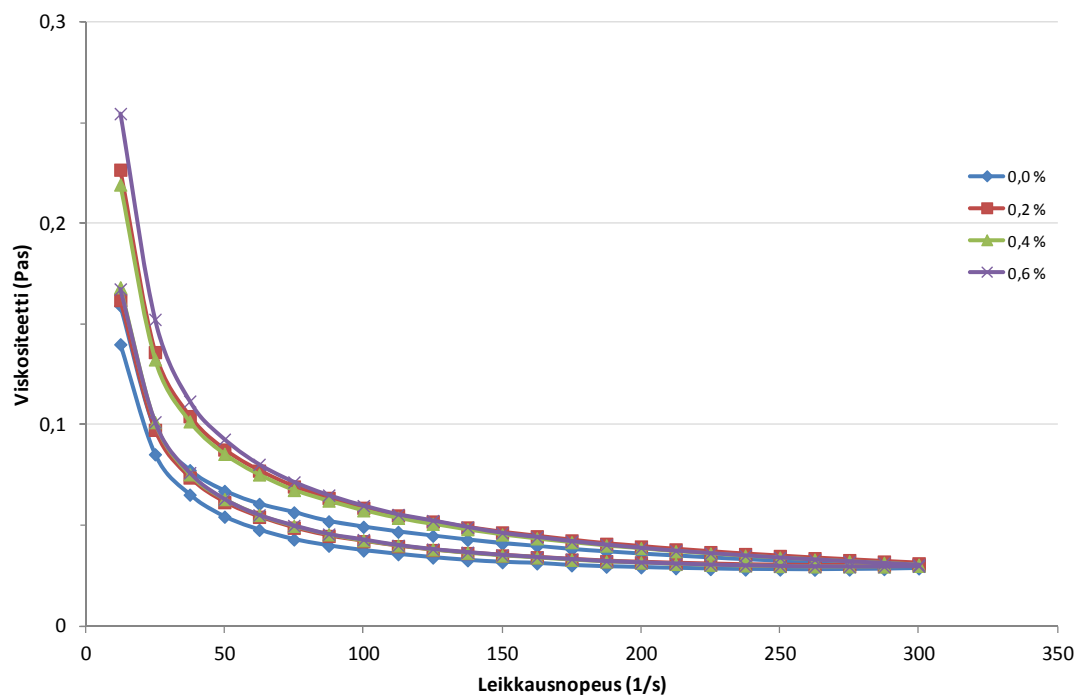
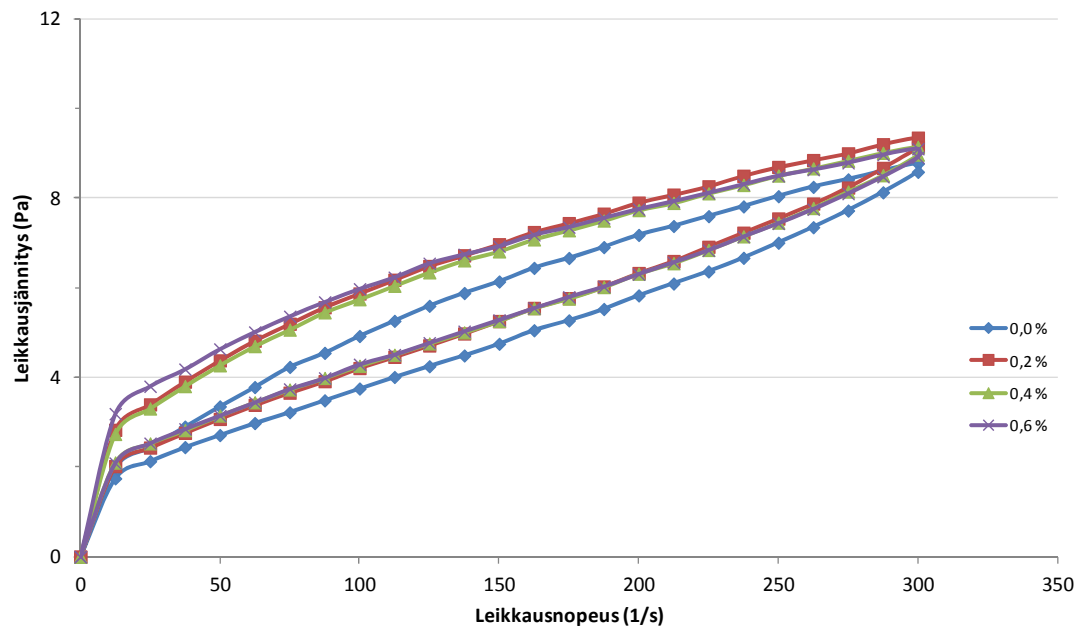
LM-04-76-03 KAP 45,2 %

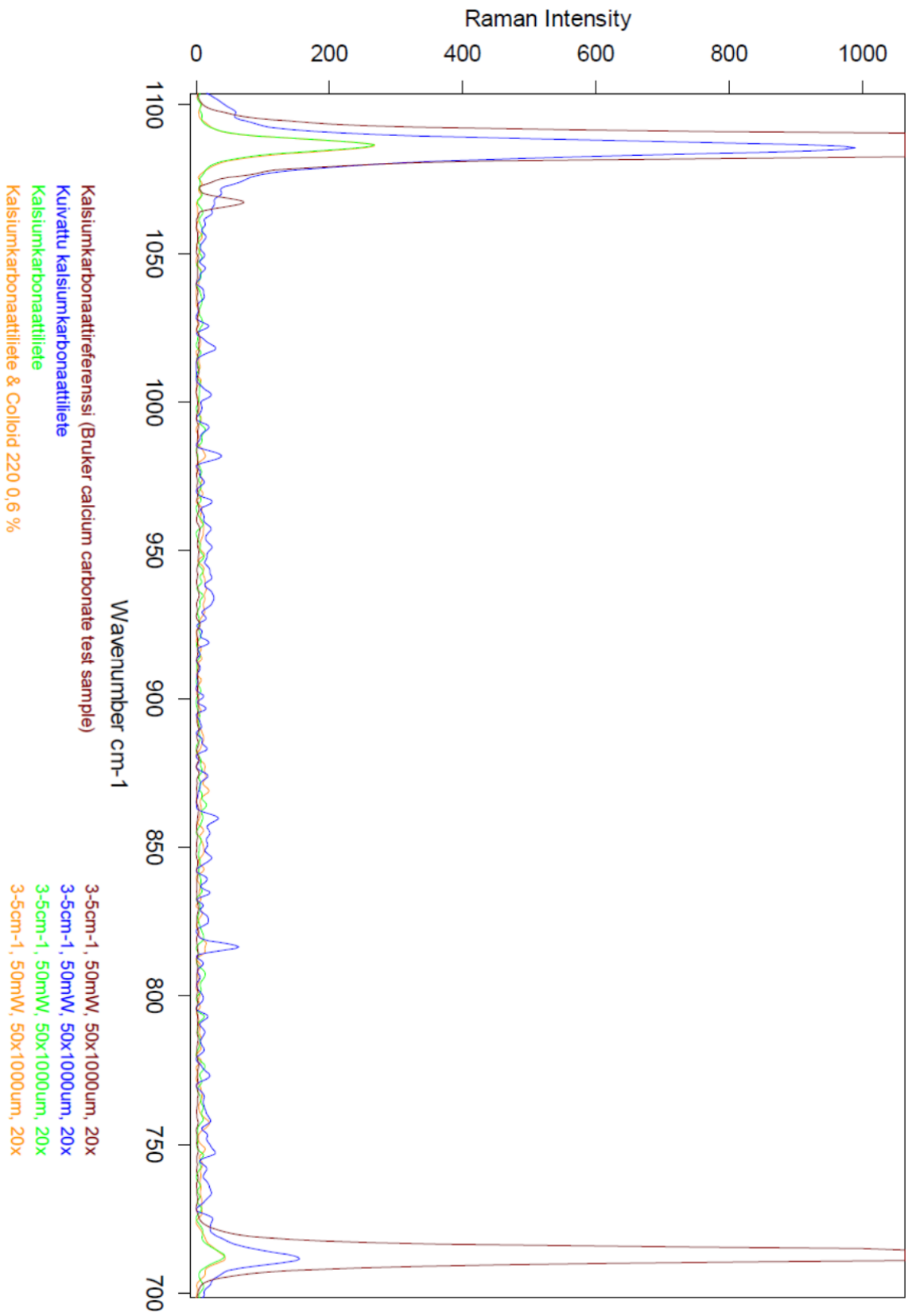


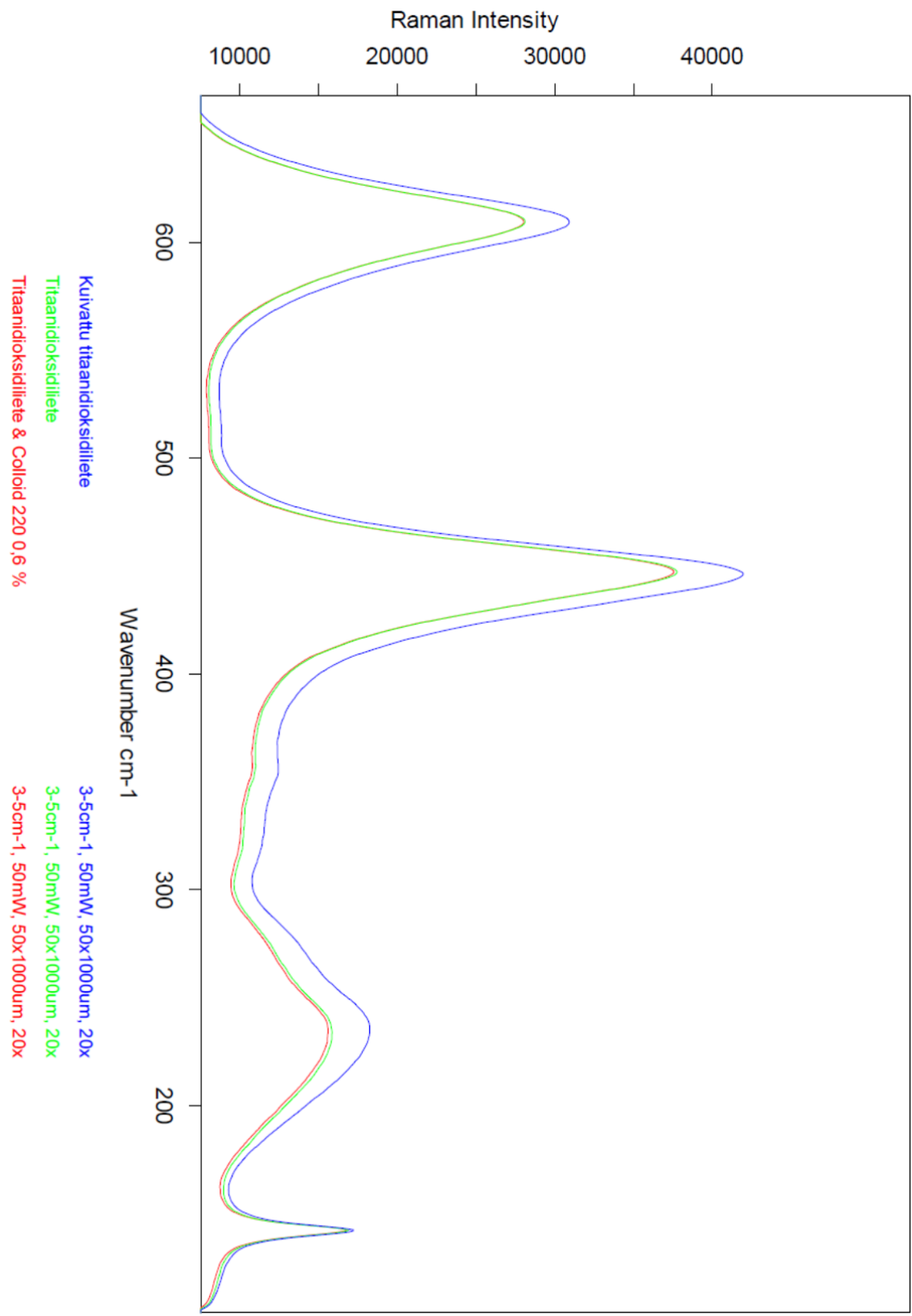
LM-04-76-06 KAP 42,8 %

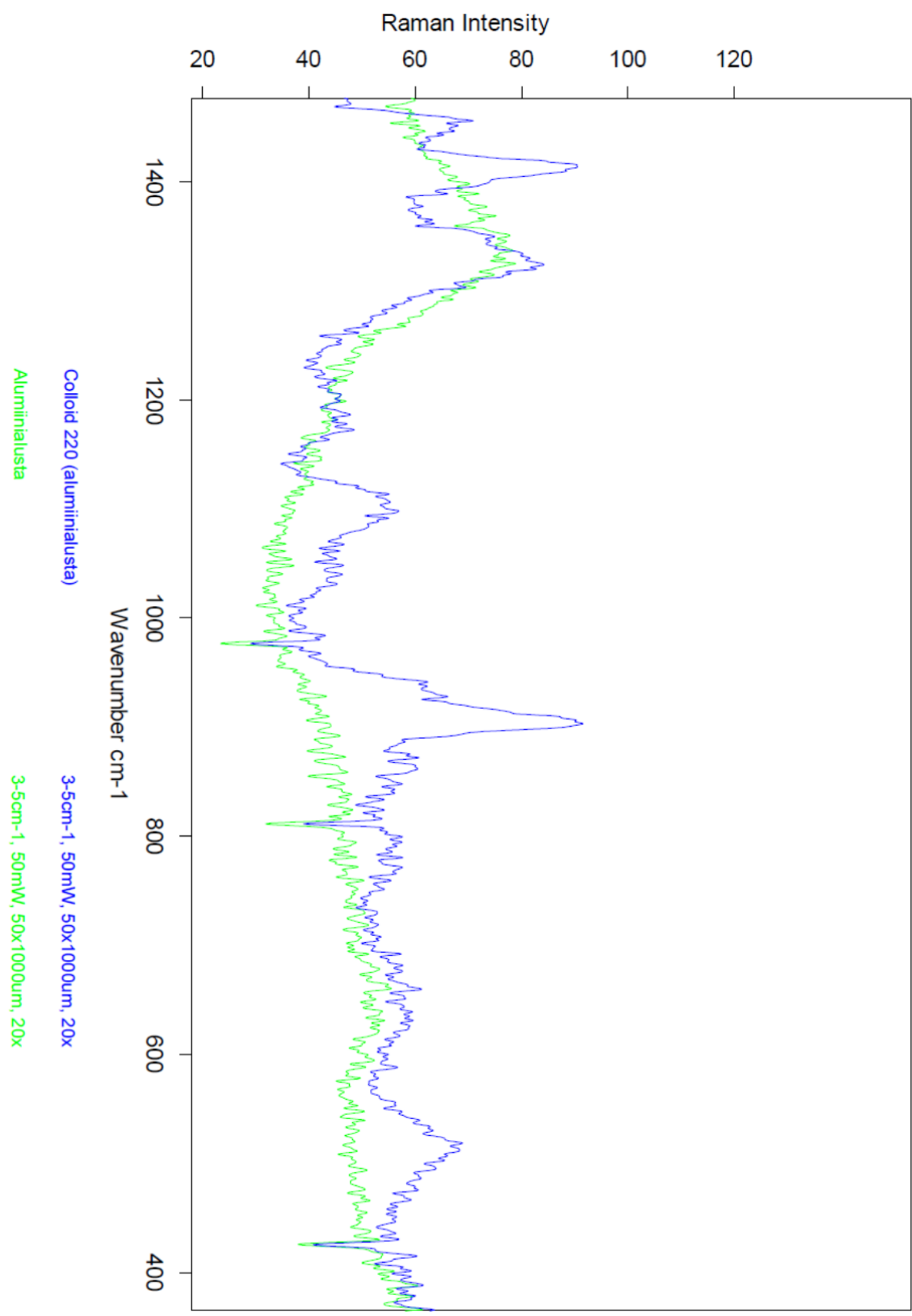


LM-04-76-07 KAP 38,6 %



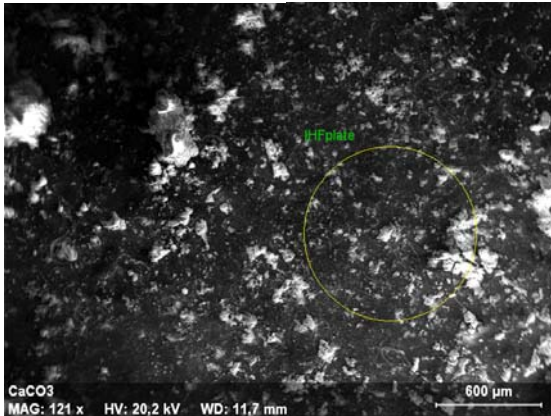




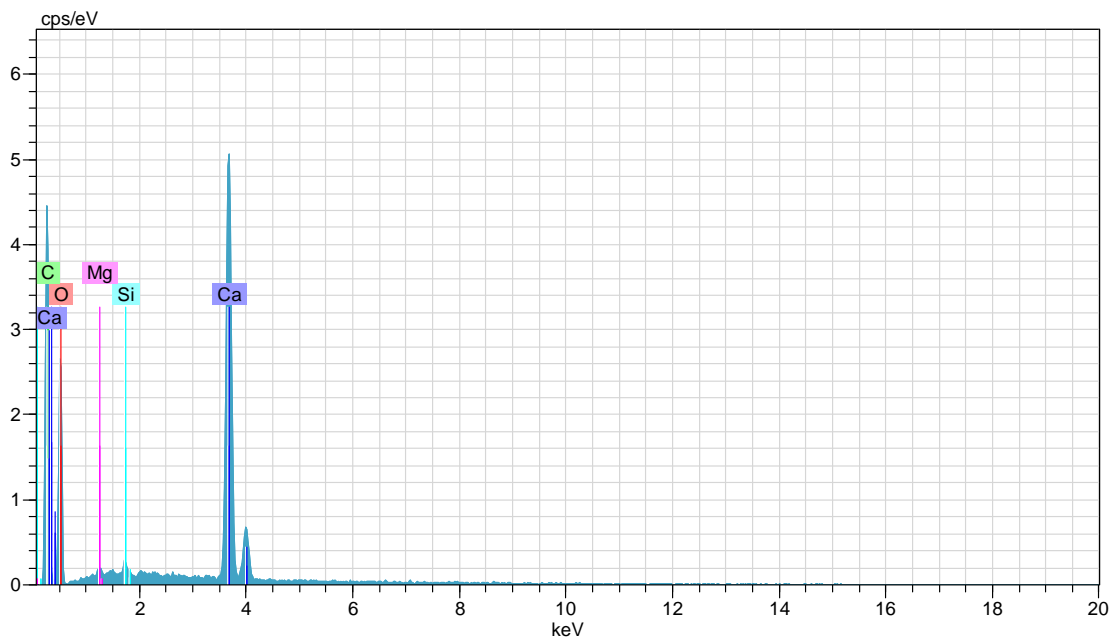




Company
Department



Kalsiumkarbonaatti

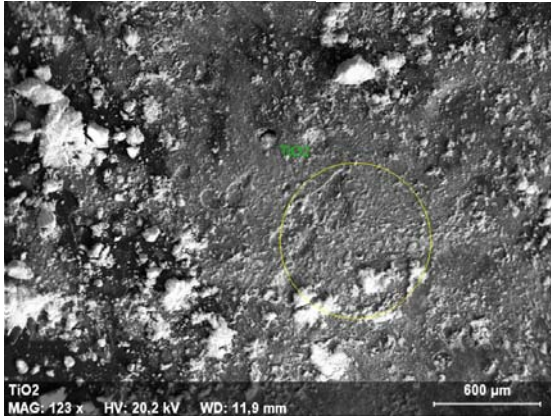


Spectrum: IHFplate

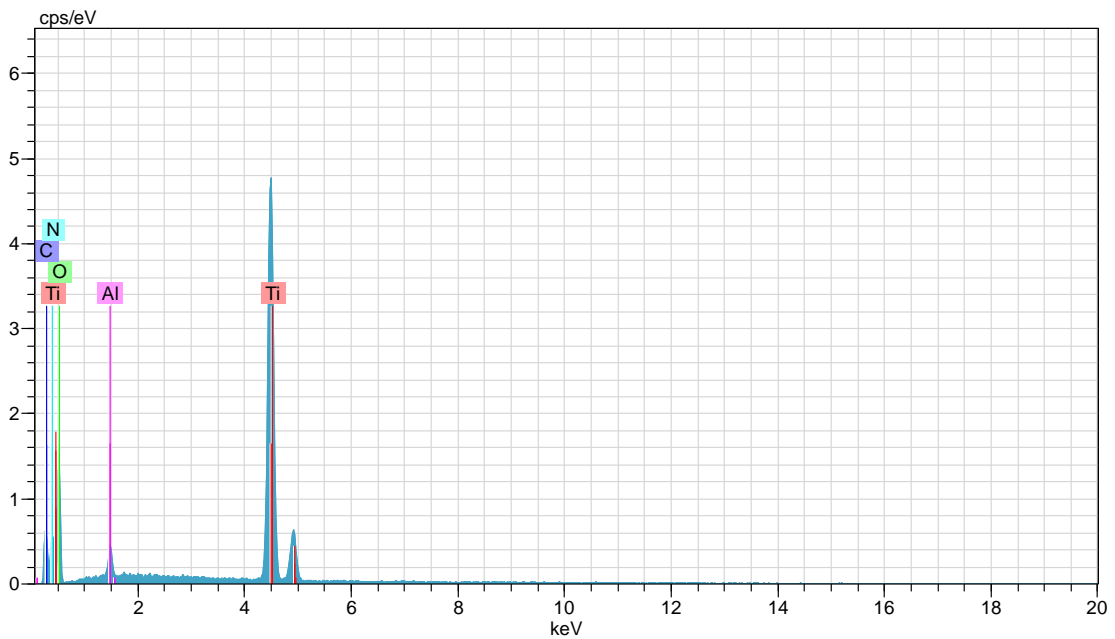
El	AN	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
C	6	K-series	25,08	25,08	35,11	8,4
Ca	20	K-series	21,66	21,66	9,09	0,7
Si	14	K-series	0,26	0,26	0,15	0,1
Mg	12	K-series	0,22	0,22	0,15	0,1
O	8	K-series	52,79	52,79	55,49	16,9
Total:			100,00	100,00	100,00	



Company
Department



Titaanidioksidi

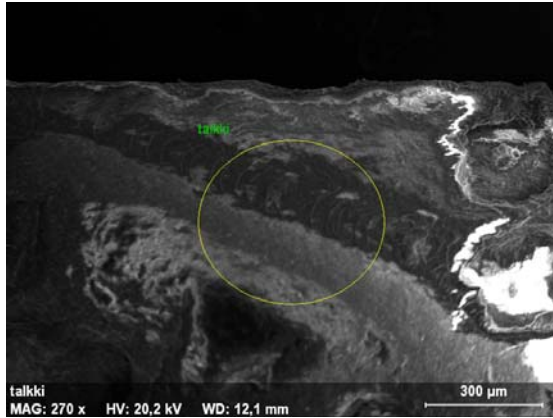


Spectrum: TiO2

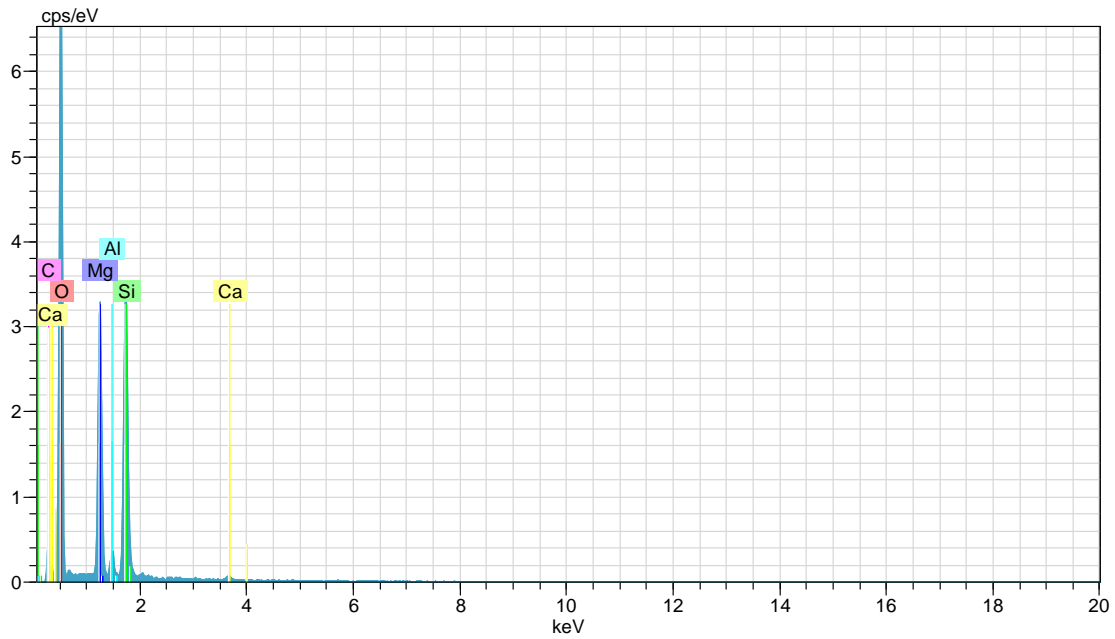
El	AN	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
Ti	22	K-series	46,74	47,95	23,10	1,3
C	6	K-series	4,52	4,64	8,91	0,9
N	7	K-series	2,44	2,50	4,12	1,3
Al	13	K-series	1,46	1,50	1,28	0,1
O	8	K-series	42,31	43,41	62,58	7,9
Total:			97,47	100,00	100,00	



Company
Department



Talkki



Spectrum: talkki

El	AN	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
Si	14	K-series	31,82	21,50	14,60	1,4
Mg	12	K-series	28,09	18,97	14,90	1,6
Al	13	K-series	3,17	2,14	1,52	0,2
C	6	K-series	2,93	1,98	3,15	0,8
Ca	20	K-series	0,51	0,35	0,16	0,2
O	8	K-series	81,52	55,06	65,67	13,3
Total:			148,05	100,00	100,00	

Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

FRITCH Analysette 22
Economy

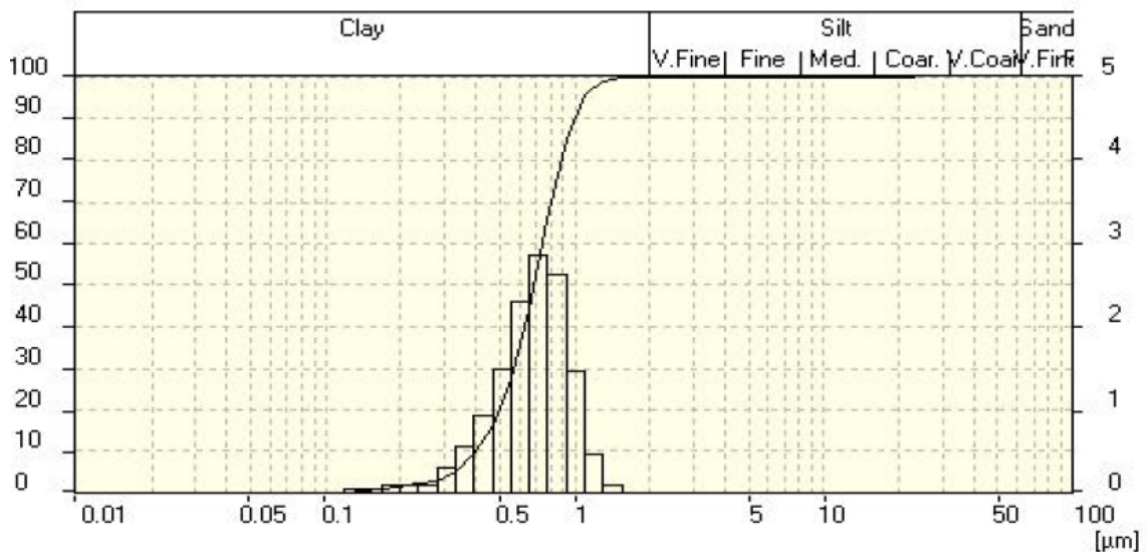
Measuring Range	0.1 [µm] - 23.74 [µm]	Pump	100[rpm]
Resolution	31 Channels (9 mm)	Stirrer	100[rpm]
Absorption	7.00 [%]	Ultrasonic	100
Measurement Duration	1 [Scans]		

Modell Independent

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	.55 µm	D42 =	.5 µm	D41 =	.45 µm
D32 =	.46 µm	D31 =	.41 µm	D30 =	.35 µm
D21 =	.36 µm	D20 =	.3 µm		
D10 =	.3 µm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.55 µm	Variance	.039 µm ²
Geometric Mean Diameter	.511 µm	Mean Square Deviation	.198 µm
Quadratic Square Mean Diameter	.584 µm	Average Deviation	.156 µm
Harmonic Mean Diameter	.464 µm	Coefficient of Variation	35.961 %
Statistical Modes...			
Skewness	.338	Mode	.525 µm
Curtosis	.238	Median	.542 µm
Span	.931	Mean/Median Ratio	1.015
Uniformity	.29		
Specific Surface Area	129393.96		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

FRITCH Analysette 22
Economy

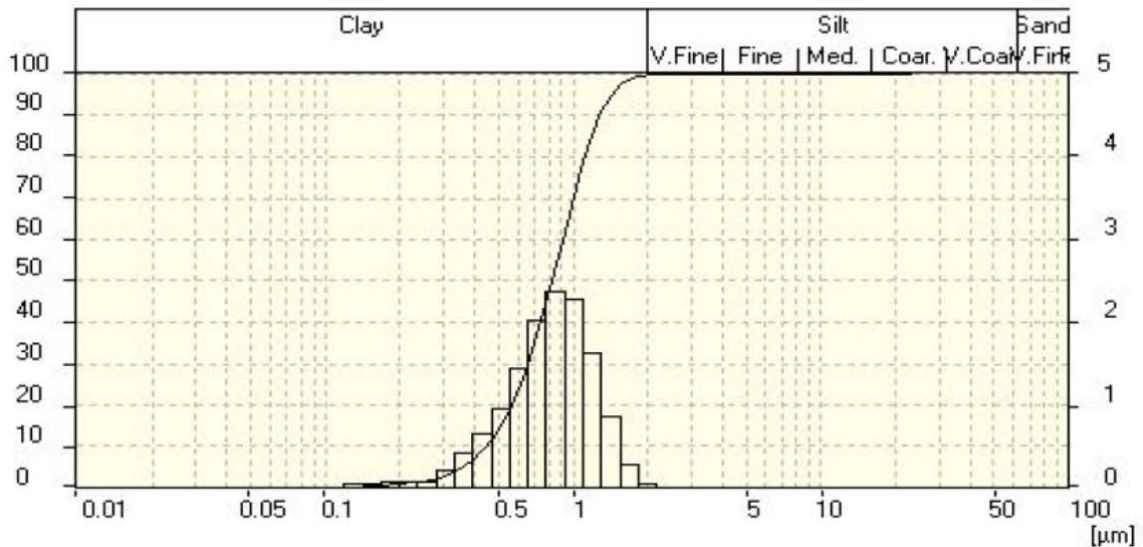
Measuring Range	0.1 [µm] - 23.74 [µm]	Pump	100[rpm]
Resolution	31 Channels (9 mm)	Stirrer	100[rpm]
Absorption	7.00 [%]	Ultrasonic	100
Measurement Duration	1 [Scans]		

Modell Independant

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	.68 µm	D42 =	.61 µm	D41 =	.53 µm
D32 =	.55 µm	D31 =	.47 µm	D30 =	.39 µm
D21 =	.4 µm	D20 =	.33 µm		
D10 =	.34 µm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.684 µm	Variance	.088 µm ²
Geometric Mean Diameter	.621 µm	Mean Square Deviation	.296 µm
Quadratic Square Mean Diameter	.745 µm	Average Deviation	.225 µm
Harmonic Mean Diameter	.55 µm	Coefficient of Variation	43.288 %
Statistical Modes...			
Skewness	4.195	Mode	.64 µm
Curtosis	205.765	Median	.656 µm
Span	1.09	Mean/Median Ratio	1.042
Uniformity	.34		
Specific Surface Area	109053.24		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

FRITCH Analysette 22
Economy

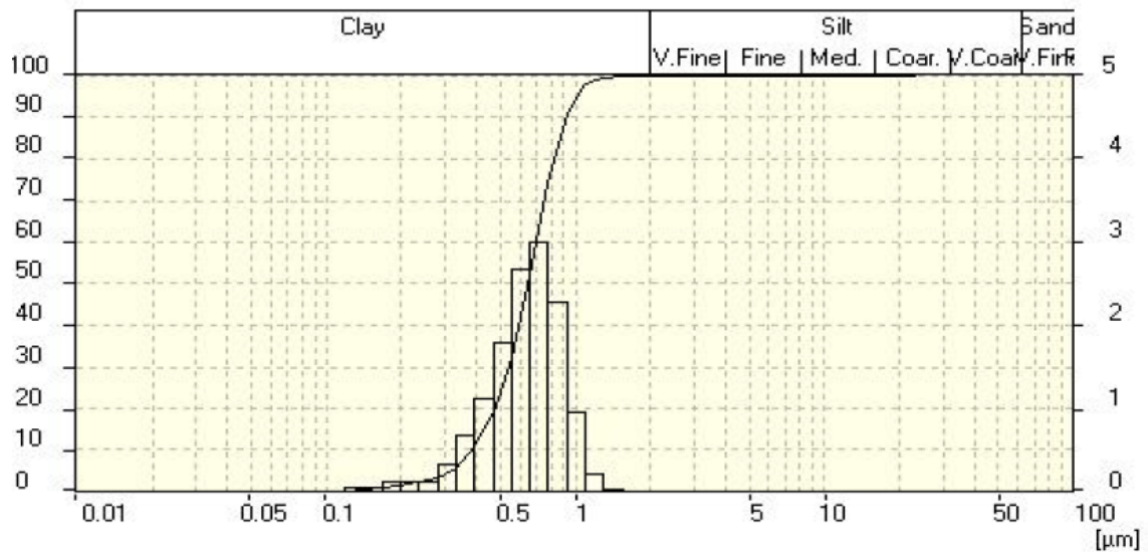
Measuring Range	0.1 [µm] - 23.74 [µm]	Pump	100[rpm]
Resolution	31 Channels (9 mm)	Stirrer	100[rpm]
Absorption	9.00 [%]	Ultrasonic	100
Measurement Duration	1 [Scans]		

Modell Independent

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	.51 µm	D42 =	.47 µm	D41 =	.43 µm
D32 =	.44 µm	D31 =	.39 µm	D30 =	.34 µm
D21 =	.35 µm	D20 =	.3 µm		
D10 =	.29 µm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.513 µm	Variance	.032 µm ²
Geometric Mean Diameter	.479 µm	Mean Square Deviation	.178 µm
Quadratic Square Mean Diameter	.543 µm	Average Deviation	.14 µm
Harmonic Mean Diameter	.438 µm	Coefficient of Variation	34.688 %
Statistical Modes...			
Skewness	.308	Mode	.561 µm
Curtosis	.453	Median	.507 µm
Span	.873	Mean/Median Ratio	1.012
Uniformity	.28		
Specific Surface Area	136839.05		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

FRITCH Analysette 22
Economy

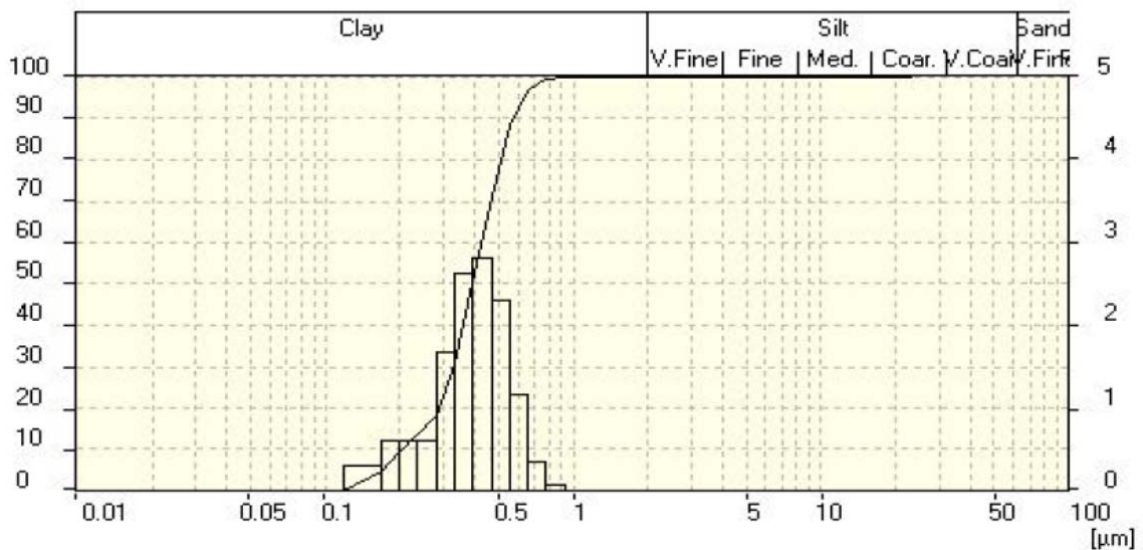
Measuring Range	0.1 [µm] - 23.74 [µm]	Pump	100[rpm]
Resolution	31 Channels (9 mm)	Stirrer	100[rpm]
Absorption	14.00 [%]	Ultrasonic	100
Measurement Duration	1 [Scans]		

Modell Independent

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	.3 µm	D42 =	.28 µm	D41 =	.26 µm
D32 =	.26 µm	D31 =	.23 µm	D30 =	.21 µm
D21 =	.21 µm	D20 =	.19 µm		
D10 =	.15 µm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.304 µm	Variance	.014 µm ²
Geometric Mean Diameter	.282 µm	Mean Square Deviation	.117 µm
Quadratic Square Mean Diameter	.325 µm	Average Deviation	.088 µm
Harmonic Mean Diameter	.258 µm	Coefficient of Variation	38.572 %
Statistical Modes...			
Skewness	9.805	Mode	.31 µm
Curtosis	1285.33	Median	.298 µm
Span	.997	Mean/Median Ratio	1.018
Uniformity	.29		
Specific Surface Area	232294.86		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

FRITCH Analysette 22
Economy

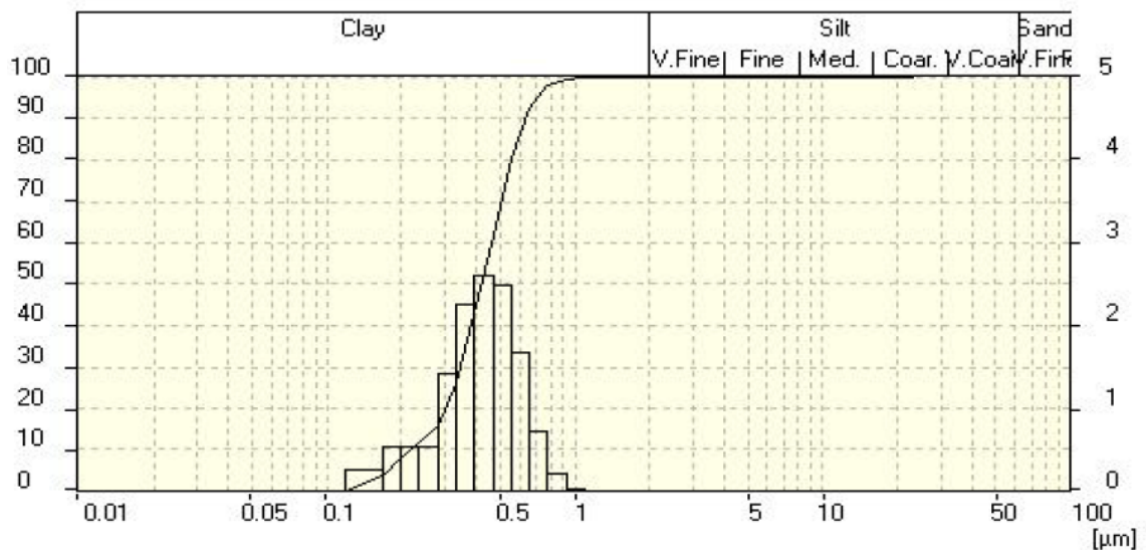
Measuring Range	0.1 [µm] - 23.74 [µm]	Pump	100[rpm]
Resolution	31 Channels (9 mm)	Stirrer	100[rpm]
Absorption	9.00 [%]	Ultrasonic	100
Measurement Duration	1 [Scans]		

Modell Independant

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	.34 µm	D42 =	.31 µm	D41 =	.28 µm
D32 =	.28 µm	D31 =	.25 µm	D30 =	.22 µm
D21 =	.22 µm	D20 =	.2 µm		
D10 =	.16 µm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.34 µm	Variance	.139 µm ²
Geometric Mean Diameter	.305 µm	Mean Squire Deviation	.372 µm
Quadratic Square Mean Diameter	.503 µm	Average Deviation	.112 µm
Harmonic Mean Diameter	.276 µm	Coefficient of Variation	109.417 %
Statistical Modes...			
Skewness	33.102	Mode	.317 µm
Curtosis	1447.943	Median	.32 µm
Span	1.051	Mean/Median Ratio	1.063
Uniformity	.35		
Specific Surface Area	217275.88		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

FRITCH Analysette 22
Economy

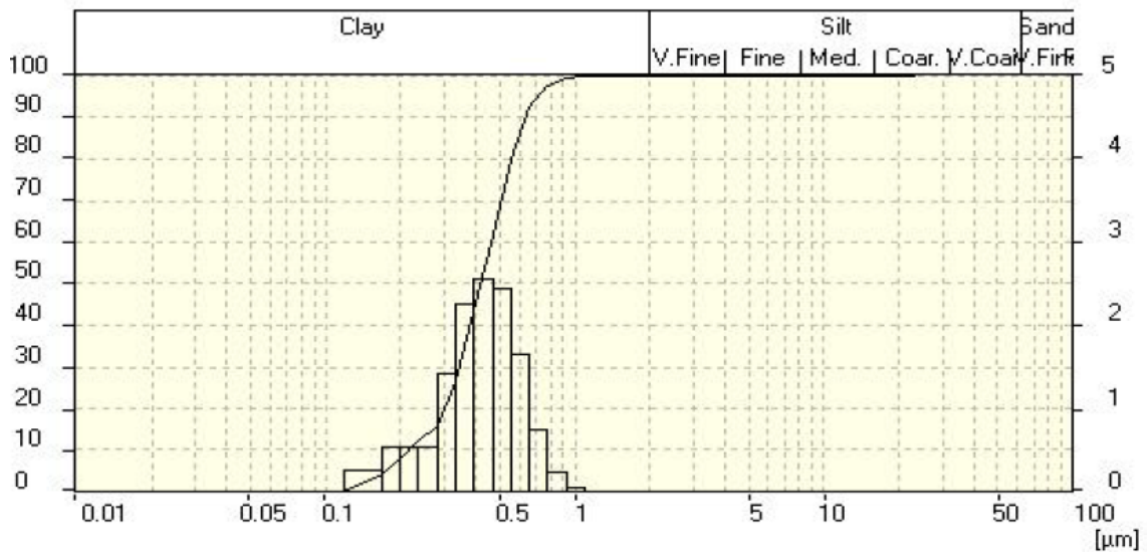
Measuring Range	0.1 [µm] - 23.74 [µm]	Pump	100[rpm]
Resolution	31 Channels (9 mm)	Stirrer	100[rpm]
Absorption	15.00 [%]	Ultrasonic	100
Measurement Duration	1 [Scans]		

Modell Independant

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	.34 µm	D42 =	.31 µm	D41 =	.28 µm
D32 =	.28 µm	D31 =	.25 µm	D30 =	.22 µm
D21 =	.22 µm	D20 =	.2 µm		
D10 =	.16 µm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.343 µm	Variance	.172 µm ²
Geometric Mean Diameter	.305 µm	Mean Squire Deviation	.414 µm
Quadratic Square Mean Diameter	.536 µm	Average Deviation	.116 µm
Harmonic Mean Diameter	.276 µm	Coefficiant of Variation	120.783 %
Statistical Modes...			
Skewness	30.658	Mode	.303 µm
Curtosis	1208.421	Median	.319 µm
Span	1.064	Mean/Median Ratio	1.075
Uniformity	.36		
Specific Surface Area	217782. cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

FRITCH Analysette 22
Economy

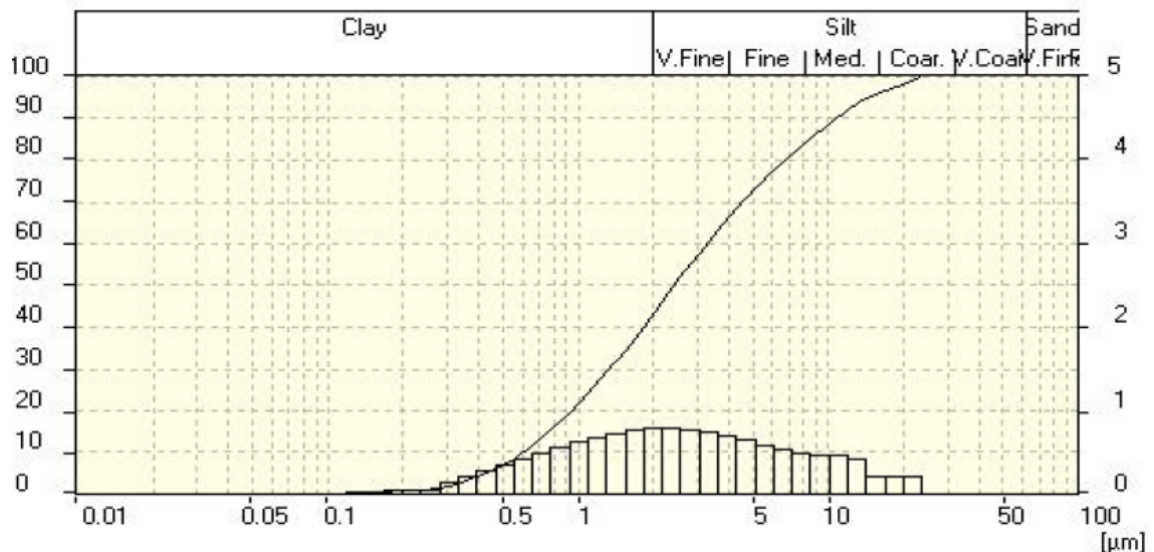
Measuring Range	0.1 [µm] - 23.74 [µm]	Pump	100[rpm]
Resolution	31 Channels (9 mm)	Stirrer	100[rpm]
Absorption	8.00 [%]	Ultrasonic	100
Measurement Duration	1 [Scans]		

Modell Independant

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	3.88 µm	D42 =	2.09 µm	D41 =	1.22 µm
D32 =	1.13 µm	D31 =	.68 µm	D30 =	.47 µm
D21 =	.41 µm	D20 =	.3 µm		
D10 =	.47 µm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	3.884 µm	Variance	20.631 µm ²
Geometric Mean Diameter	2.119 µm	Mean Squire Deviation	4.542 µm
Quadratic Square Mean Diameter	5.959 µm	Average Deviation	3.272 µm
Harmonic Mean Diameter	1.129 µm	Coefficiant of Variation	116.947 %
Statistical Modes...			
Skewness	1.99	Mode	1.878 µm
Curtosis	3.914	Median	2.093 µm
Span	4.685	Mean/Median Ratio	1.856
Uniformity	1.38		
Specific Surface Area	53161.67 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

FRITCH Analysette 22
Economy

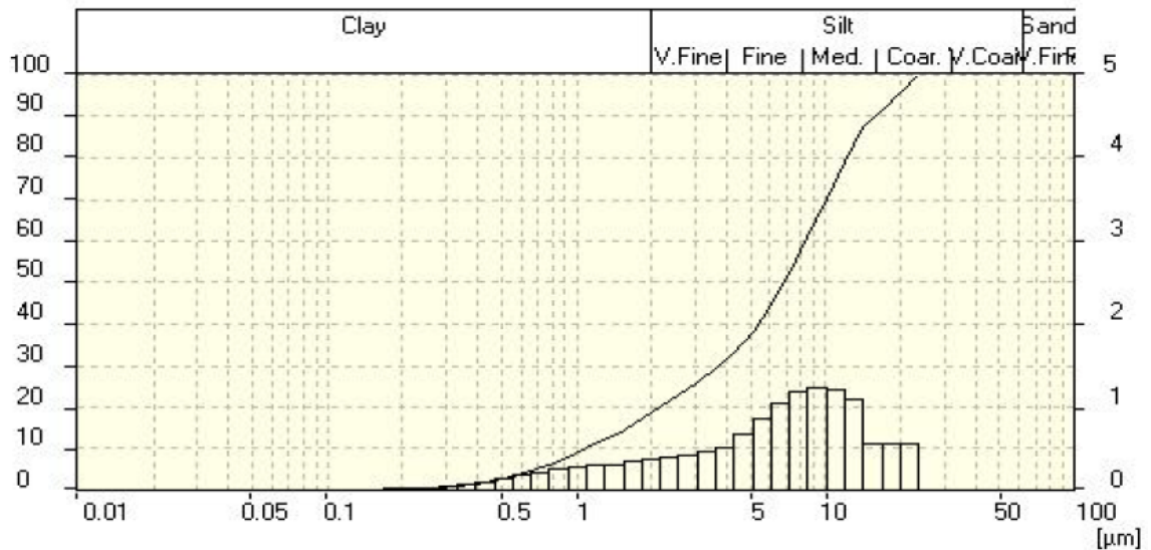
Measuring Range	0.1 [µm] - 23.74 [µm]	Pump	100[rpm]
Resolution	31 Channels (9 mm)	Stirrer	100[rpm]
Absorption	8.00 [%]	Ultrasonic	100
Measurement Duration	1 [Scans]		

Modell Independant

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	7.27 µm	D42 =	4.05 µm	D41 =	2.04 µm
D32 =	2.26 µm	D31 =	1.08 µm	D30 =	.65 µm
D21 =	.52 µm	D20 =	.35 µm		
D10 =	.88 µm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	7.27 µm	Variance	31.883 µm ²
Geometric Mean Diameter	4.742 µm	Mean Squire Deviation	5.647 µm
Quadratic Square Mean Diameter	9.188 µm	Average Deviation	4.52 µm
Harmonic Mean Diameter	2.256 µm	Coefficiant of Variation	77.67 %
Statistical Modes...			
Skewness	.857	Mode	8.364 µm
Curtosis	.098	Median	6.286 µm
Span	2.312	Mean/Median Ratio	1.157
Uniformity	.71		
Specific Surface Area	26599.5 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

FRITCH Analysette 22
Economy

Measuring Range	0.1 [µm] - 23.74 [µm]	Pump	100[rpm]
Resolution	31 Channels (9 mm)	Stirrer	100[rpm]
Absorption	8.00 [%]	Ultrasonic	100
Measurement Duration	1 [Scans]		

Modell Independant

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	4.73 µm	D42 =	2.43 µm	D41 =	1.39 µm
D32 =	1.24 µm	D31 =	.75 µm	D30 =	.51 µm
D21 =	.45 µm	D20 =	.33 µm		
D10 =	.52 µm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	4.733 µm	Variance	31.686 µm ²
Geometric Mean Diameter	2.417 µm	Mean Square Deviation	5.629 µm
Quadratic Square Mean Diameter	7.333 µm	Average Deviation	4.287 µm
Harmonic Mean Diameter	1.243 µm	Coefficient of Variation	118.925 %
Statistical Modes...			
Skewness	1.619	Mode	1.92 µm
Curtosis	1.669	Median	2.246 µm
Span	5.917	Mean/Median Ratio	2.107
Uniformity	1.63		
Specific Surface Area	48268.96 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		

