

Saimaan ammattikorkeakoulu
Tekniikka Imatra
Prosessitekniikka

Juha Kekäläinen

Partikkelikoon karakterisointimenetelmien kehittäminen kalkkimaidosta

Opinnäytetyö 2012

Tiivistelmä

Juha Kekäläinen

Partikkelikoon karakterisointimenetelmien kehittäminen kalkkimaidosta,
58 sivua, 3 liitettä

Saimaan ammattikorkeakoulu

Tekniikka Imatra

Prosessitekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyö 2012

Ohjaajat: lehtori DI Jarkko Männynsalo, Saimaan ammattikorkeakoulu, Director of Technology Olavi Imppola, Wetend technologies Ltd, tutkimusjohtaja, Jari Käyhkö, Mikkelin AMK

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia kalkkimaidon partikkelikokojakaumaa saatavilla olevilla partikkelikokoanalysaattoreilla ja verrata menetelmien korrelaatiota ominaispinta-alamäärityksen (BET) kanssa. Tutkimuksessa käytettyjä partikkelikoonmittausmenetelmiä olivat PAMAS-2120-SAS, sedigraf, sentrifugi ja Coulter LS. Esikokeissa tutkittiin sammutuslämpötilan, ultraäänikäsittelyn pituuden ja dispergointiaineen määrän vaikutusta partikkelikokoon.

Koesarjoissa kalkki sammutettiin kolmessa eri lämpötilassa: 60 °C:ssa, 75 °C:ssa ja 90 °C:ssa. Näiden kolmen pisteen kautta piirrettiin käyrä, jota verrattiin ominaispinta-alamäärityksessä saatuun käyrään. Näytteissä olevien partikkeleiden agglomeroitumista pyrittiin ehkäisemään käyttämällä dispergointiainetta ja ultraäänikäsittelyä. Esikokeissa kalkki sammutettiin kahdessa lämpötilassa: 60 °C:ssa ja 90 °C:ssa. Molemmissa lämpötiloissa kalkkimaitonäytteitä hajotettiin ultraäänihauteessa. Ultraäänikäsittelyn pituudet olivat 0 min, 5 min, 10 min ja 30 min. Dispergointiainekokeissa aineen määrää vaihdeltiin niin, että sitä oli ensin 0 %, 2 % ja 5 % sammutuksessa kuluneen kalsiumoksidin massasta. Tämän jälkeen dispergointiaineen määrän vaikutusta tarkasteltiin määrillä 0,2 %, 0,5 % ja 0,7 %.

Esikokeista kävi ilmi, että sammutuslämpötilan nostaminen pienensi partikkelikokoa. Myös ultraäänihajotuksella oli partikkelikokoa pienentävä vaikutus. Kokeissa havaittiin kuitenkin, että jo viiden minuutin käsittelyn jälkeen hajotuksen jatkaminen ei enää pienentänyt partikkelikokoa merkittävästi. Dispergointiainekokeissa havaittiin, ettei dispergointiaineen runsaalla lisäämisellä voida pienentää partikkelikokoa. Päinvastoin, dispergointiaineen suurella lisäämisellä havaittiin olevan agglomeroitumista edistävä vaikutus. Sopivaksi dispergointiaineen määräksi saatiin 0,5 % kuluneen kiintoaineen massasta. Koesarjassa kalkkimaidolle korrelaatio voitiin muodostaa kaikkien partikkelimitausmenetelmien välille.

Asiasanat: kalkkimaito, kalkin sammutus, PCC, partikkelikoko, ominaispinta-ala.

Abstract

Juha Kekäläinen

Development of methods to characterize particle size of lime milk, 58 pages, 3 appendices

Saimaa University of Applied Sciences

Faculty of Imatra

Process technology

Bachelor's thesis 2012

Instructors: Mr Olavi Imppola, Director of technology, Wetend, Mr Jarkko Männynsalu, MSc, Senior Lecturer, Saimaa UAS, Mr Jari Käyhkö, Research Director, Mikkeli UAS.

The purpose of this research was to determine a correlation between specific surface area measurement (BET) and available methods for particle size measurement. The study was commissioned by Wetend technologies Ltd. Measurements started with studying how the usage of dispersing agent and ultrasound disintegration affected the particle size distribution.

The measurement for correlation was carried out by slaking lime at three temperatures: 60 °C, 75 °C and 90 °C. Then particle size distribution and specific surface area were measured for each of these slurries. Based on this information, it was possible to determine correlation between two of these. In the preliminary tests dispersing agent was added firstly 0 %, 2 % and 5 % of the total consumption of lime in the slaking and the second time 0,2 % 0,5 % and 0,7 %.

Based on the findings, correlation could be formed between all particle size measurement analyses included in the study and specific surface area measurement. The best particle size distribution was obtained by adding dispersing agent an amount that was 0,5 % of the consumed mass of CaO. Ultrasound disintegration for five minutes proved to be adequate.

Keywords: Lime, milk of lime, slaking, PCC, particle size, specific surface area

Sisältö

1 JOHDANTO.....	6
2 PARTIKKELIN KOKO JA MUOTO	7
3 PCC.....	9
4 KALKIN SAMMUTUS	10
4.1 VEDEN MÄÄRÄ SAMMUTUKSESSA	12
4.2 KALKKIM AidON OMINAISUUKSIA	13
4.2.1 Partikkelikoko.....	14
4.2.2 Ominaispinta-ala	14
4.3 KALKIN SAMMUTUKSEEN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ	15
4.3.1 Kalkin puhtaus ja reaktiivisuus	15
4.3.2 Agglomeroituminen	15
4.3.3 Veden lisäyksen vaikutus.....	16
4.4 SAMMUTUSNOPEUTEEN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ	16
5 PARTIKKELIKOON MITTAUSMENETELMIÄ	17
5.1 LASERDIFFRAKTIOON PERUSTUVAT MENETELMÄT	17
5.1.1 Coulter LS 13 1320.....	18
5.1.2 Coulter-Counter-menetelmä	19
5.2 SEDIGRAFI	20
5.3 SENTRIFUGI	21
5.4 ULTRAFUGI	22
5.5 PAMAS-2120-SAS	23
5.6 BET	23
5.7 SEM (SCANNING ELECTRON MICROSCOPE).....	24
6 ULTRAÄÄNIHAJOTUS.....	25
7 ESIKOKEET	26
7.1 PAMAS	27
7.2 SEDIGRAFI	32
7.3 DISPERGOINTIAINEKOE.....	33
8 KOESARJA KALKKIM AidOLLE.....	36
8.1 ENSIMMÄINEN KOESARJA.....	37
8.2 RINNAKKAINEN KOESARJA	39
9 PCC:N VALMISTUS	44
10 SEM-KUVAT	46
11 TULOKSET	48
12 TULOSTEN KÄSITTELY	49
12.1 ULTRAÄÄNIHAJOTUS JA SAMMUTUSLÄMPÖTILA	49
12.2 DISPERGOINTIAINEKOE.....	50
12.3 KOESARJA KALKKIM AidOLLE	51
12.3.1 PAMAS	52
12.3.2 Sedigrafi.....	53
12.3.3 Sentrifugi.....	54
12.3.4 Coulter LS.....	54
12.4 PCC:N VALMISTUS.....	55
12.5 SEM-KUVAT.....	56

13 JOHTOPÄÄTÖKSET	57
KUVAT	58
KUVIOT	58
TAULUKOT	59
LÄHTEET	60

Liitteet

- Liite 1 BET-mittaustulokset
- Liite 2 Coulter LS –mittaustulokset
- Liite 3 Malli PAMAS-mittaustuloksista

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin Wetend Technologies Ltd:lle uuden prosessin partikkelikoon määrittämismenetelmien kehittämistarpeen vuoksi. Työssä perehdytään kalkkimaidon partikkelikokoon. Reagoidessaan hiilidioksidin kanssa kalkkimaito muodostaa paperin valmistuksessa käytettyä kalsiumkarbonaattia. Kalkkimaidon kalsiumhydroksidipartikkeleiden koolla on vaikutusta muodostuvan lopputuotteen laatuun.

Yksi työn tarkoituksista on perehtyä eri menetelmiin, joilla voidaan mitata partikkelikokoa. Partikkelikokoanalysaattoreihin liittyvää teoriaa on kuvattu luvussa 5. Laitteistojen hyviä ja huonoja ominaisuuksia on puolestaan kuvattu luvuissa 12.3.1 – 12.3.4.

Tämän opinnäytetyön ensisijainen tarkoitus on tutkia sentrifugin ja kolmen partikkelikokoanalysaattorin ja BET-mittauksen välistä korrelaatiota. Tämä tutkimus on esitetty luvussa 8. Esikokeissa luvussa 7 kerrotaan, kuinka koesarjaa varten sopivat ultraäänihajotus- ja dispergointiainekäsittelyt haettiin kokeellisesti. Erityisen kiinnostavaa kalkin sammutuksessa on sammutusreaktioon liittyvä kemia. Sitä, mitä kalkkimaidossa partikkelitasolla tapahtuu sammutuksessa ja sen jälkeen, on kuvattu luvussa 4.

2 Partikkelin koko ja muoto

Partikkelikokomäärityksissä partikkelit oletetaan pallonmuotoisiksi. Säännöllinen pallo on matemaattisesti helpommin hallittava kuin epäsäännöllinen kappale. Partikkelikokoanalysoitsijoiden tavoitteena on usein pyrkiä päättämään partikkelin halkaisija esimerkiksi valonsironnan tai tiheyden perusteella, ja tämän jälkeen tarkastella partikkelia tätä halkaisijaa olevana pallona. Jos partikkelin muoto eroaa hyvin paljon pallosta, partikkelin asennolla saattaa siis olla joissain määritysmenetelmissä vaikutusta saatuun tulokseen. Partikkelin päättämistä pallonmuotoiseksi ei kuitenkaan voida pitää partikkelikokoanalyysien luotettavuutta heikentävänä tekijänä, sillä esimerkiksi partikkelien välisillä reaktioilla, agglomeroitumisella ja epäpuhtauksilla on huomattavasti merkittävämpi tulosta vääristävä vaikutus.

Tuunilan (1988) mukaan partikkelin pallomaisuutta kuvaa seuraava yhtälö:

$$\phi = \left(\frac{d_v}{d_p}\right)^2, \text{ jossa (1)}$$

ϕ = partikkelin pallomaisuus

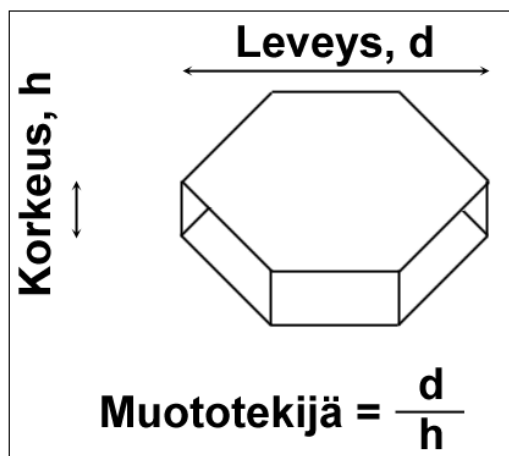
d_p = partikkelin halkaisija

d_v = tilavuudeltaan partikkelin kokoisen pallon halkaisija. (Allen 1981, 11)

Paperin täyteaineena ja päällystyspigmenttinä partikkelikoolla on merkittävä rooli paperin valmistuksessa. Mineraalipartikkelin koon suureneminen merkitsee paperin kiillon alenemista, sileyden pienenemistä, painoväriin absorption pienenemistä, opasiteetin pienenemistä, sideaineen tarpeen pienenemistä ja viskositeetin laskua. (Imppola ym 2000, 144–150; Imppola 2012.)

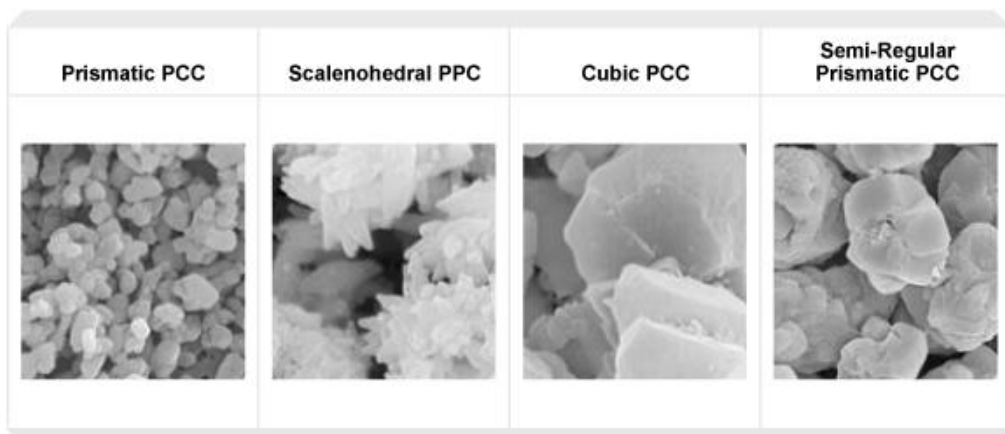
Vaikka partikkelikokomäärityksissä partikkelit päätelläänkin pallonmuotoisiksi, se ei tarkoita, ettei partikkelien muodolla olisi vaikutusta aineen ominaisuuksiin. Päälystyspigmenteissä pyritään levymäiseen muotoon. Levymäisyys kasvattaa paperin sileyttä ja kiiltoa, lisää sideaineen tarvetta, alentaa huokoisuutta ja kasvattaa päälysteen viskositeettia. Tikkumaiset partikkelit lisäävät kiiltoa ja sileyttä (Imppola ym. 2000, 144).

Levymäisyyttä kuvaa partikkelin muototekijä, joka kuvaa partikkelin leveyden ja korkeuden välistä suhdetta. Muototekijä on kuvattu alla kuvassa 1.



Kuva 1. Partikkelin muototekijä. (Knowpap)

Partikkelin muodolla on paljon vaikutusta PCC:n ominaisuuksien kannalta. Partikkelien muoto vaikuttaa muun muassa ominaispinta-alaan, dispersio-ominaisuuksiin, tiheyteen ja reaktiivisuuteen. PCC-partikkelin muoto riippuu reaktio-olosuhteista. Kuvassa 2 on elektronimikroskooppikuvia erimuotoisista PCC-partikkeleista.



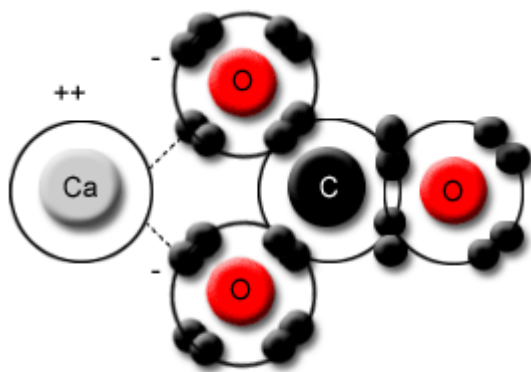
Kuva 2. PCC-partikkeleiden eri muotoja. Specialty Minerals Inc.

Kuvasta 2 havaitaan, että PCC-partikkelit voivat olla muodoltaan muun muassa levymäisiä, neulasmaisia tai pallomaisia.

3 PCC

PCC eli saostettu kalsiumkarbonaatti on jauhetun kalsiumkarbonaatin (GCC), kaoliinin, ja talkin ohella yleisimpiä paperiteollisuuden mineraaleja. PCC-partikkeleiden muoto voi vaihdella kuten kuva 2 osoittaa, mutta yleisimpiä ovat skalenodriset ja prismaattiset partikkelit. PCC-partikkelin keskimääräinen partikkelikoko vaihtelee välillä 0,8 μm – 3 μm (Imppola ym. 2000, 144; Imppola 2012).

Kalsiumkarbonaattimolekyylin kemiallinen rakenne on esitetty alla kuvassa 3.



CaCO_3 eli kalsiumkarbonaatti

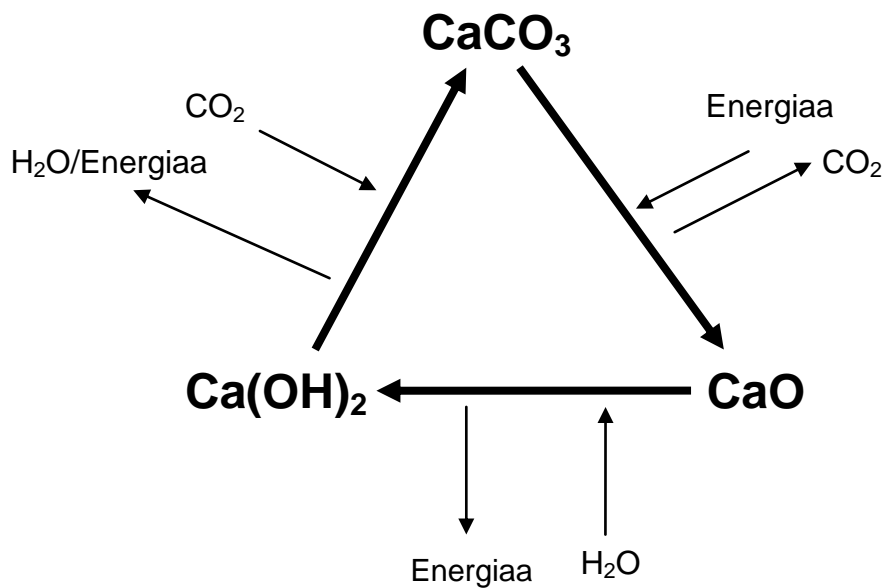
Kuva 3. Kalsiumkarbonaattimolekyylä. Knowpulp

Kalsiumkarbonaatilla on monia paperin ominaisuuksia parantavia vaikutuksia. Kalsiumkarbonaatti antaa paperille yli 90 %:n vaaleuden. Se lisää paperin pinnan mikrohuokoisuutta, mikä parantaa paino- ja tulostusominaisuuksia. Lisäksi kalsiumkarbonaatti antaa paperille mattapinnan ilman lukemista häiritsevää liiallista kiiltoa. PCC:n erityisiä etuja ovat sen kapea hiukkaskokojakauma ja suuri valonsirontakerroin, joka mahdollistaa vaaleuden noston opasiteettia huonontamatta. PCC-täyteaineliete on lisäksi lievästi kationinen, minkä vuoksi ei tarvita anionisia dispergointiaineita, jotka huonontavat retentiota ja kuluttavat kationisia kiinnitysaineita. PCC:n huono puoli on se, että se vaatii emäksiset olosuhteet, sillä happamissa

oloissa PCC-molekyylit hajoaa kalsiumoksidiksi ja hiilidioksidiksi. (Häggblom-Ahnger 2000. 39, 40).

Kalkkikierto

Kalkkikierrolla kuvataan sitä, kuinka kalkin rakenne muuttuu kalsiumin yhdisteinä sen eri reaktioissa. Kalkkikiertoa voidaan havainnollistaa alla olevan kuvan 4 avulla.



Kuva 4. Kalkkikierto. Imppola 2000, 141 mukaillen.

Kalsiumkarbonaattia CaCO_3 poltetaan meesauunissa noin 1000 °C:ssa, jolloin se hajoaa kalsiumoksidiksi (CaO) ja hiilidioksidiksi. Kun kalsiumoksidia sammutetaan veden avulla, muodostuu kalsiumhydroksidia Ca(OH)_2 ja vapautuu lämpöä. Kalsiumhydroksidi puolestaan palaa takaisin kalsiumkarbonaatiksi reagoiessaan hiilidioksidin kanssa. (Imppola ym. 2000, 141, 142.)

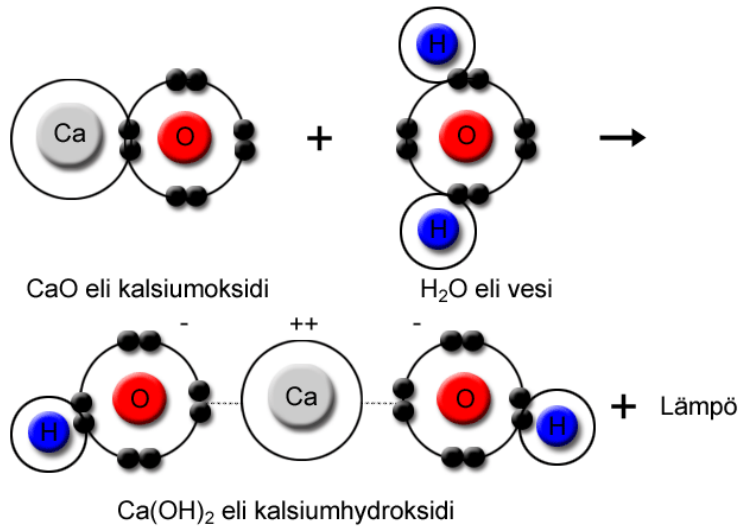
4 Kalkin sammutus

Kalkin sammutusreaktio on voimakas eksotermisen reaktio. Eksotermisen luonteen kiivautta kuvaa se, että 0,45 kg kalsiumoksidia riittää lämmittämään 1,04 kg vettä nolasta sataan celsiusasteeseen. (Boynton 1980, 324.)

Reaktioyhtälönä kalkin sammutus voidaan esittää yksinkertaisessa muodossa seuraavasti:



Reaktiota voidaan havainnollistaa kuvan 5 avulla.



Kuva 5. Kalsiumhydroksidin muodostuminen veden ja kalsiumoksidin reaktiosta. Knowpap

Kopran (2009) mukaan kalkin sammumisreaktio tapahtuu seuraavissa vaiheissa:

- 1) Ensimmäisessä vaiheessa kalsiumoksidipartikkelin pinnalle muodostuu ohut kalsiumhydroksidi- sekä kalsiumkarbonaattikerros.
- 2) Toisessa vaiheessa vesi kyllästyy kalsiumhydroksidilla ja muodostunut kerros alkaa kasvaa.
- 3) Kolmannessa vaiheessa vain diffuusio kontrolloi kerroksen kasvua ja kasvu hidastuu.
- 4) Neljännessä vaiheessa kerros halkeilee ja vesi läpäisee kerroksen, päästen käsiksi hydraantumattomaan kalsiumoksiidiin kiihdyttäen sammutusprosessia.

5) Viidennessä vaiheessa kerrokset alkavat irrota CaO-partikkelin pinnalta ja lopulta kalsiumhydroksidin saostumisesta nestefaasissa tulee hallitseva tekijä. (Wolter 2006.)

Sammutusreaktio tapahtuu siis tietyllä mekanismilla. Edellä mainitut vaiheet auttavat ymmärtämään reaktion herkkää luonnetta.

4.1 Veden määrä sammutuksessa

Jos kaiken 100 % puhtaan kalsiumoksidin oletetaan reagoivan veden kanssa, syntyneessä kalsiumhydroksidissa vettä on 24,4 %. Tämä saa aikaan massan nousun. Jos 17,6 kg kalsiumoksidia lisätään 55 kg:aan vettä, muodostuneen kalkkimaidon voidaan olettaa painavan 72,6 kg eli kalsiumoksidin massan ja veden massan yhteenlasketun summan verran. Todellisuudessa kuitenkin vettä haihtuu reaktiolämmön vaikutuksesta. Osa vedestä myös adsorboituu ”vapaaksi vedeksi”, joka ei ole kemiallisesti sitoutunut, vaan ympäröi kalsiumhydroksidipartikkeleita. Tällainen ”vapaa vesi” voidaan poistaa vain lämmittämällä. Edellä mainittujen syiden vuoksi vettä on lisättävä reaktioon enemmän kuin teoreettisesti laskettu määrä. Käytännössä vettä on lisättävä reaktioon vähintään 52 % kalsiumoksidin kuivapainosta. (Boynton 1980, 325–327.)

Teoreettisesti riittävä veden määrä voidaan laskea moolimassan avulla:

$$n = \frac{m}{M} \quad (3)$$

Kalkin sammutusreaktiosta (kaava 2) havaitaan, että kalsiumoksidin ja veden moolimäärät reaktiossa ovat samat. Tämän nojalla voidaan todeta:

$$\frac{m_{\text{vesi}}}{M_{\text{vesi}}} = \frac{m_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} \quad (4)$$

$$m_{\text{vesi}} = \frac{m_{\text{CaO}} \cdot M_{\text{vesi}}}{M_{\text{CaO}}} \quad (5)$$

$$m_{\text{vesi}} = \frac{m_{\text{CaO}} * (1,008 * 2 + 16) \text{ g / mol}}{(40,08 + 16) \text{ g / mol}} \quad (6)$$

$$m_{\text{vesi}} \approx 0,32 * m_{\text{CaO}} \quad (7)$$

Vettä voidaan näin ollen olettaa sitoutuvan 52 % - 32 % = 20 prosenttiyksikköä yli kemiallisesti sitoutuvan veden määrän.

4.2 Kalkkimaidon ominaisuuksia

Kalkkimaidon luonteeseen ja ominaisuuksiin vaikuttavat olennaisesti, minikälaisessa kalkki-vesi-suhteessa sammutus on tapahtunut. Alla olevassa taulukossa 1 on koottuna kalkkimaitoja eri kiintoainepitoisuuksissa ja kuvailtu joitain niiden ominaisuuksia.

Kalsiumhydroksidin englanninkielinen nimi	Kiintoaine (CaO)-pitoisuus	Ominaisuudet	CaO-vesi massasuhte
Dry Hydrate	72 – 74 %	jauhe, jossa vesi on kemiallisesti sitoutuneena	1: 0,5 – 0,75
Putty	40 – 60 %	”vapaan veden” määrä 30 – 45 %, geelimäinen ja muotoiltava	1: 1 – 1,4
Slurry	25 – 35 %	viskoottinen neste (paksu kerma), ”vapaan veden” määrä 60 – 75 %	1: 2
Milk of lime	1 – 20 %	lähes veden juoksevuus	1 : 3 – 4,5 (t = 65,5 - 82°C)
Lime water	0,054 – 1,4 g/l	lämpötila vaikuttaa sedimentoitumiseen	
Air-slaked		Ilmankosteuden vuoksi tapahtuvaa hidasta kalkin hydroitoitumista.	

Taulukko 1. Kalkkimaitoja eri kiintoainepitoisuuksissa. (Boynton 1980, 325–330.)

Taulukosta 1 nähdään, että veden ja kalkin suhde vaikuttaa kalkkimaidon viskositeettiin ja muihin ominaisuuksiin. Veden määrän ja lisäämisen vaikutusta käsitellään kappaleissa 4.3.2 – 4.3.3.

4.2.1 Partikkelikoko

Kaupallisten kalkkimaitojen partikkelikoko vaihtelee välillä 1 – 5 µm niin, että 10 % - 25 % partikkeleista on joko tätä suurempaa tai pienempää (Boynton 1980, 338). Partikkelikoolta on selvä korrelaatio ominaispinta-alan kanssa niin, että partikkelikoon pienetessä ominaispinta-ala kasvaa. Tämän vuoksi partikkelikoko vaikuttaa merkittävästi kalkkimaidon ominaisuuksiin kuten reaktiivisuuteen. Partikkelikoon ja ominaispinta-alan välinen riippuvuus ei kuitenkaan ole lineaarinen (Boynton 1980, 340; Hassibi 1999, 11).

Kalkkimaidon partikkelikokoon vaikuttavat muun muassa kalsiumoksidin laatu, veden ylimäärän lisääminen, riittävän korkea lämpötila sekä veden ja kalsiumoksidin puhtaus (Boynton 1980, 341; Hassibi 1999,11).

4.2.2 Ominaispinta-ala

Kalsiumhydroksidin ominaispinta-ala vaihtelee välillä 8000–58000 cm^2 / g . Aineiden väliset reaktiot tapahtuvat yhdisteiden rajapinnoilla, joten suuri ominaispinta-ala tarkoittaa tehokkaampaa reaktioenergian hyödyntämistä. Ominaispinta-alaa voidaan pitää kalkkimaidon fysikaalisiin ominaisuuksiin eniten vaikuttavana yksittäisenä tekijänä. Ominaispinta-ala vaikuttaa merkittävästi muun muassa aineen kemialliseen reaktiivisuuteen, laskeutumisnopeuteen ja muovautuvuuteen. (Boynton 1980, 342; Hassibi 1999, 11.)

Ominaispinta-alan etuna partikkelikokoanalyysointireihin nähden voidaan pitää sitä, että se ei ole yhtä herkkä agglomeraattien suhteen. Ominaispinta-alan määrittämisessä kaasukuplien voidaan olettaa tunkeutuvan myös agglomeraattirakenteen huokosiin ja aukkoihin, sillä kaasukuplien fyysinen koko suhteessa agglomeraattirakenteen aukkojen suuruuteen sallii

sen. Partikkelikokoanalyseissä puolestaan usein vaikeutena ovat laitteistojen puutteellinen kyky erotella agglomeraatit ja yksittäiset partikkelit toisistaan, mikä johtaa usein virheellisiin tuloksiin. (Imppola 2011.)

4.3 Kalkin sammutukseen vaikuttavia tekijöitä

Kalkin sammutus on herkkä prosessi, johon vaikuttaa useita tekijöitä. Osaan näistä tekijöistä voi laboratorio-olosuhteissa vaikuttaa huolellisella työskentelyllä ja hyvällä suunnittelulla ennen työn aloittamista.

Sammutuksen onnistuminen riippuu muun muassa sammutuksessa käytetyn kalkin laadusta ja puhtaudesta, sammutuksessa käytetyn veden puhtaudesta, reaktioastian ja työympäristön puhtaudesta, ympäristön lämpötilasta, sammutetun kalkin jäähtymisestä ja agglomeroitumisasteesta ja tavasta, jolla vesi lisätään.

4.3.1 Kalkin puhtaus ja reaktiivisuus

Kalkin laatu määritellään yleisesti puhtauden ja reaktiivisuuden perusteella. Kalkin puhtaus kuvaa sitä, kuinka paljon se sisältää kalsiumoksidia CaO. Puhtaus ilmoitetaan yleensä prosentteina. Reaktiivisuus puolestaan kuvaa sitä, paljonko lämpöä kalsiumoksidin ja veden välinen reaktio tuottaa tietyssä kalkki-vesisuhteessa.

Sammutuksessa käytettävän veden tulee olla puhdistettua vettä, joka ei sisällä orgaanisia tai epäorgaanisia epäpuhtauksia. Erityisen huonoa on vesi, joka sisältää rikkiä, sillä se saa aikaan kiteisiä nopeasti sedimentoituvia partikkeleita. Vesi ei saisi sisältää sulfaatti-, sulfiitti- tai biosulfaatti-ioneja enempää kuin 500 mg/l. (Stanco Projects Ltd, 8; Boynton 1980, 335–336.)

4.3.2 Agglomeroituminen

Suurimman eron partikkelikokojakaumien välille saa aikaan kalsiumoksidipartikkeleiden keskenään erilainen taipumus muodostaa agglomeraatteja hydratoinnin jälkeen. Tämä taipumus on riippuvainen reaktioolosuhteista. Nopean hydrataation tuloksena syntyy hienojakoisempaa

partikkeliainesta, sillä hydroksidipartikkeleilla on vähemmän aikaa kiteytyä ja muodostaa agglomeraatteja.

Veden ylimäärä, sekoitus ja riittävän korkea lämpötila ovat myös edullisia, koska nekin heikentävät taipumusta agglomeraattien syntyyn ja saattavat jopa hajottaa agglomeraatteja. Tämän lisäksi näiden tekijöiden läsnäolo estää paikallista ylikuumenemista eli niin sanottujen kuumien alueiden syntyä ja nopeuttavat sammutusreaktiota. (Boynton 1980, 341.)

4.3.3 Veden lisäyksen vaikutus

Liian nopea veden ylimäärän kaataminen kalkin sekaan voi saada aikaan kalkin ”hukkumisen”. Tällöin vain kalkkijauheen päällimmäiset kerrokset reagoivat kunnolla veden kanssa, seurauksena on keskeneräinen hydraataatio ja vetistä pastaa muistuttava massa. Liian vähäinen vesimäärä puolestaan voi saada aikaan kalkin ”palamisen”, jolloin osa jo hydroksidiksi reagoineesta kalkista hajoaa takaisin lähtöaineiksi. Reaktiotuotteiden seassa on näin ollen mukana reagoimatonta kalkkia.

Lopputuotteen laadun kannalta on edellisten seikkojen nojalla viisainta lisätä ylimäärä vettä pienissä tasaisissa erissä. Sekoitus on myös tärkeää, sillä se vähentää kuumien alueiden syntymistä ja näin ollen kalkin ”palamista”. (Boynton 1980, 334–335.)

4.4 Sammutusnopeuteen vaikuttavia tekijöitä

Mitä vähemmän vettä sammutuksessa on läsnä, sen nopeampi lämmönkehitys reaktiossa on. Toisin sanoen veden lisääminen hillitsee ja hidastaa reaktiota. Tämän lisäksi sammutusnopeuteen vaikuttavat näytteen puhtaus, MgO-pitoisuus, partikkelikoko, lämpötila, sekoitus ja kosketus ilman kanssa.

Epäpuhtaudet hidastavat reaktiota. Tämä selittyy sillä, että epäpuhtaudet tukkivat kalsiumoksidirakenteen huokosia, ja veden kulku aineessa vaikeutuu. Myös magnesiumoksidi hidastaa reaktiota, sillä se kuluttaa reaktiossa veden kanssa enemmän lämpöä kuin kalsiumoksidi (Atkins 2001, 516 – 519). Partikkelikoon pieneneminen nopeuttaa reaktiota. Tämä on

helppo ymmärtää, sillä mitä pienempi partikkelikoko on, sitä suurempi on ominaispinta-ala, ja kosketuspinta veden kanssa kasvaa. Lämpötila tunnetusti nopeuttaa kemiallista reaktiota – niin on myös kalkin sammutuksessa. Joidenkin kalkkilaatujen reaktioaika puolittuu joka kerta, kun veden alkulämpötilaa nostetaan kymmenellä celsiusasteella. Lopputuotteen ominaisuuksien kannalta reaktiolämpötila on yksi avaintekijöistä. Tutkijoiden keskuudessa käsitys ideaalisesta reaktiolämmöstä vaihtelee välillä 71 °C – 93 °C. Alkulämpötilaa voidaan nostaa lämmittämällä kalkkia tai vettä, mutta veden lämmittäminen on ymmärrettävästi mielekkäämpää. Myös sekoitus nopeuttaa reaktiota merkittävästi, sillä se hajottaa CaO-partikkeleita ja edesauttaa veden ja kalkin kosketusta. (Boynton 1980, 332–334.)

5 Partikkelikoon mittaamenetelmiä

Partikkelikoon mittaamiseen on olemassa useita menetelmiä. Varhaisimpia näistä menetelmistä ovat seulat, joilla aines saadaan luokittumaan seulan silmäkoon mukaan.

Nykytekniikalla päästään partikkelikoon mittaamisessa jo mikrometritasolle – parhaillaan jopa sen alle. Eräät yleisimmät partikkelikoonmittausmenetelmät voidaan jakaa karkeasti muun muassa laserdiffraktioon ja sedimentoitumiseen perustuviin menetelmiin.

5.1 Laserdiffraktioon perustuvat menetelmät

Partikkelikoon määrittäminen laserdiffraktiolla perustuu partikkeleiden optisiin ominaisuuksiin. Partikkelisuspensio kulkee kohdistetun laservalon läpi ja sironnut valo kerätään valodetektorissa. Valodetektorin analysoi siihen tulleen valon intensiteetin ja tulokulman. Pienistä partikkeleista siroavaa laajassa kulmassa valoa, jonka intensiteetti on pieni. Partikkelikoon kasvaessa siroavan valon kulma puolestaan pienenee ja intensiteetti kasvaa. Nykyaikaisilla laitteilla sironneen valon kulma voidaan havaita välillä 0,02 ° - 140°. Laitteisto analysoi sironneen valonjakauman ja vertaa tuloksia sironnattamalleihin.

Laserdiffraktiota hyödyntävillä laitteilla voidaan mitata keskimäärin pienimmillään noin 0,1 µm:n kokoluokkaa olevia partikkeleita. Kuitenkin, jos partikkelikoko menee alle 1 µm:n, työn on hyvin herkkä ja onnistuminen vaatii tarkkuutta. Suurimmillaan laserdiffraktori voi mitata noin 600 µm:n kokoisia partikkeleita. Partikkeleiden arvioitu koko vaikuttaa laserin aallonpituuden valintaan: suurta aallonpituutta käytetään suuremmille ja pientä pienemmille partikkeleille.

(Chemeurope.com; Micromeritics Instrument corp.)

Analyysin onnistumiselle on löydettävissä ainakin seuraavat ehdot:

- 1) Valonlähde lähettää vain yhtä aallonpituutta.
 - 2) Partikkelit ovat riittävässä määrin toisistaan irti, jotta ne altistuvat vain samansuuntaiselle valonlähteen emittoimalle valolle.
 - 3) Siroavan valon tiellä ei ole partikkeleita, jotka häiritsevät sironnan etenemistä.
 - 4) Kaikilla partikkeleilla on samanlaiset optiset ominaisuudet.
 - 5) Partikkelit, joista valo siroaa, ovat pallomaisia ja isotrooppisia.
- (Micromeritics Instrument corp.)

Edellä mainittujen seikkojen vuoksi laserdiffraktioon perustuvilla menetelmillä saadut tulokset voivat olla vääristyneitä. Näytteen sakeus on myös oltava sopiva, jotta ehdot 2 ja 3 täyttyvät.

5.1.1 Coulter LS 13 1320

Coulterin LS 13 1320 -sarjan partikkelikokoanalysointilaitteet ovat nykyaikaisia ja monipuolisia laserdiffraktiota hyödyntäviä laitteistoja. Menetelmästä riippuen laitteistoilla voidaan määrittää partikkelien koko välillä 0,4 µm - 200 µm tai jopa välillä 0,017 µm - 2000 µm. (Beckman Coulter Inc. a).

Laitteiston etuja ovat analyysin nopeus (15 – 90 s) ja helppokäyttöisyys. Näytettä voidaan tutkia joko kuivana tai nesteeseen liuotettuna. (Beckman Coulter Inc. a).

5.1.2 Coulter-Counter-menetelmä

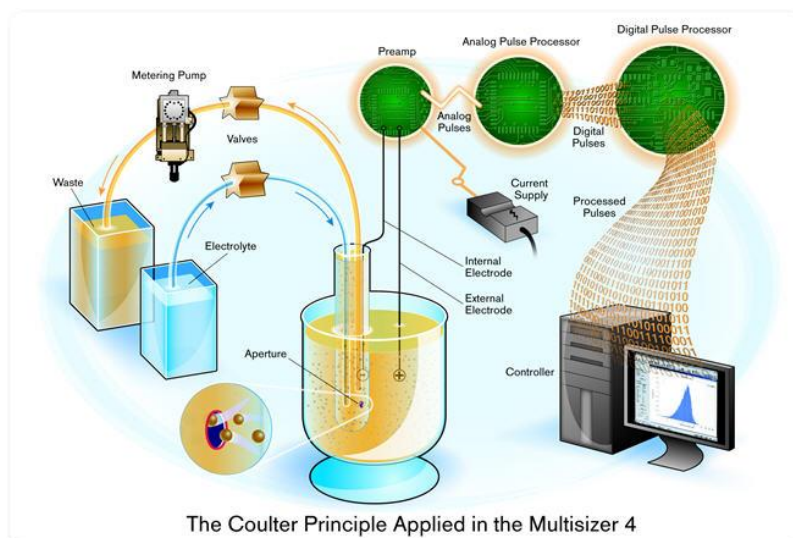
Partikkelikoon mittaaminen Coulter-Counter-menetelmällä perustuu yksittäisten partikkeleiden sähköstaattisiin ominaisuuksiin. Menetelmää voidaan käyttää partikkelien määrän ja koon tutkimiseen (Allen 1974, 301).

Tuunilan (1988) mukaan Coulter-Counter-menetelmällä voidaan mitata noin 3000 partikkelia sekunnissa. Analysoitavien partikkeleiden tulee olla kooltaan 0,5 – 1200 μm (Beddow 1985, 184).

Tutkittava näyte liuotetaan elektrolyyttiliuokseen. Partikkelit kulkevat elektrolyytin mukana kapean aukon läpi. Aukon kummallakin puolella on upottuna elektrodi. Resistanssimuutokset partikkeleiden kulkiessa aukon läpi synnyttävät virtapulsseja, ja näin elektrodien välille syntyy sähkövirta, jonka voimakkuutta mitataan jatkuvasti. Virtapulssien amplitudit ovat suoraan verrannollisia partikkelikokoon. Saadut tulokset esitetään yleensä taulukkona tai graafisena esityksenä. (Allen 1975, 301; Tuunila 1988, 24)

Syntyneillä virtapulssilla on tietty kynnyisarvo, jonka alapuolelta laitteisto ei tunnista virtapulssia. Tämän vuoksi myös partikkelikoolla on tietty minimiarvo, koska virtapulssin voimakkuus on suoraan verrannollinen partikkelikokoon. Menetelmän etuina ovat analyysin nopeus ja hyvä toistettavuus. (Allen 1974, 301–302.)

Coulter-Counter-menetelmän periaate on esitetty alla kuvassa 6.



Kuva 6. Coulter-Counter-menetelmä. (Beckman Coulter Inc. b)

5.2 Sedigrafi

Sedimentointiin perustuva menetelmä

Sedigrafi-analyysissa nesteessä olevan kiintoaineen annetaan laskeutua maan vetovoiman vaikutuksesta. Partikkelikoko, partikkelin tiheys sekä väliaineen viskositeetti ja tiheys määrittävät laskeutumisenopeuden. Yhden-suuntaiset röntgensäteet tutkivat kiintoaineen pitoisuutta eri korkeuksilta eli eri laskeutumisen vaiheilta tasaisin väliajoin. Laskeutumisenopeuksien ja pitoisuuksien avulla voidaan määrittää partikkelikokojakauma. (UCL Departement of Geography, 1.)

Alla kuvassa 7 on esitetty sedigrafi-laitteisto.



Kuva 7. Sedigrafi-laitteisto.

Sedigrafin toiminta perustuu Stokesin lakiin. Tuunila (1988) on esittänyt yhtälön seuraavassa muodossa:

$$d_{St} = \frac{18\mu_f h}{(\rho_s - \rho_f)gt}, \text{ jossa} \quad (8)$$

d_{St} = maksimipartikkelikoko ajanhetkellä t

g = gravitaatiovakio

h = mittausvyvyys

t = aika

μ_f = nesteen viskositeetti

ρ_f = nesteen tiheys

ρ_s = suspension tiheys

Stokesin laista huomataan, että laskeutumismopeuteen vaikuttaa tutkittavan näytesuspension tiheys. Myös se, minkälaista nestettä laskeutumiseen käytetään, vaikuttaa laskeutumismopeuteen.

5.3 Sentrifugi

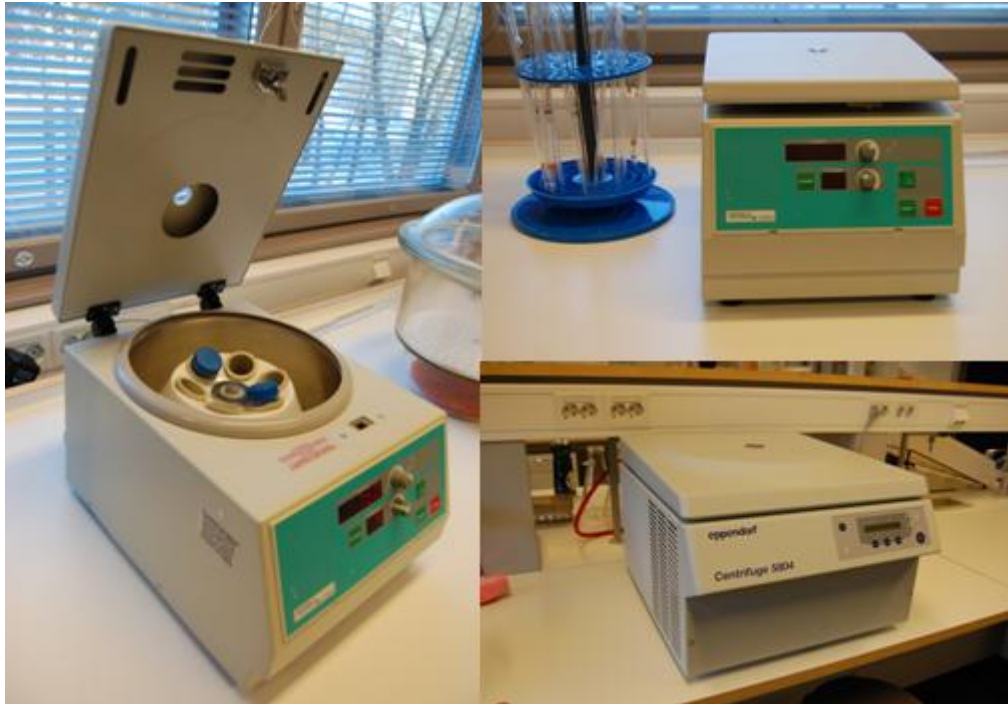
Sedimentointiin perustuva menetelmä

Sentrifugi on laite, joka erottelee suspensiossa olevia partikkeleita niiden koon, muodon ja tiheyden perusteella luomalla keinotekoisia gravitaatiokenttiä.

Näyte asetetaan sentrifugin putkiin, minkä jälkeen laite kiihdyttää putket pyörivään liikkeeseen. Keskipakoisvoima ajaa partikkelit niiden massan vuoksi kohti pyörimisliikkeen ulkokehää. Nesteen ja kiintoaineen partikkelikoot ja partikkelien massat ovat keskenään erilaiset, minkä seurauksena partikkelit luokittelevat.

(monzir-p al.net.)

Alla kuvassa 8 on esitetty sentrifugi-laitteistoja.



Kuva 8. Sentrifugi-laitteistoja.

Sentrifugeja on olemassa erilaisia. Joissain malleissa sentrifugiputket pääsevät liikkumaan ja kääntymään poikittain pyörimisliikkeen vaikutuksesta. Toisissa malleissa, kuten kuvan 8 vasemmassa laidassa olevassa sentrifugissa, putket on asetettu kaltevaan tasoon, josta ne eivät pääse liikkumaan.

5.4 Ultrafugi

Sedimentointiin perustuva menetelmä

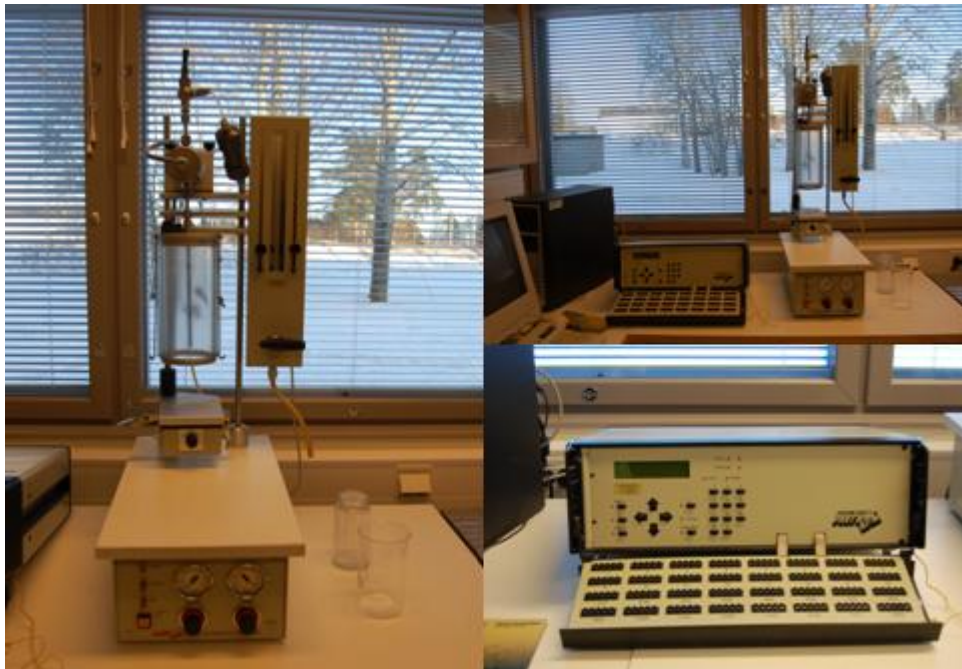
Ultrafugi muistuttaa toimintaperiaatteeltaan sentrifugia, mutta sen pyörimisnopeus on suurempi. Sentrifugin pyörimisnopeudet ovat tavallisesti muutaman tuhannen kierrokseen minuuttinopeuden luokkaa. Ultrafugilla puolestaan päästään moninkertaisiin lukemiin, jopa 60 000 kierrokseen minuutissa. (Allen 1974, 290.)

Suurempi pyörimisnopeus mahdollistaa entistä pienempien partikkeleiden erottamisen suspensiosta. Ultrafugin erottelukyvylä päästään lähelle nanoluokkaa, ja sitä voidaan käyttää muun muassa emulsioiden partikkeliin määrittämiseen. (Allen 1974, 290.)

5.5 PAMAS-2120-SAS

PAMAS-2120-SAS-partikkelianalysointilaitteisto mittaa partikkelikoon valonpeittomenetelmällä. Laitteiston sensori mittaa jokaisen sensorin läpi virtaavan partikkelin koon partikkelin muodostaman varjopinta-alan perusteella. Näin ollen laite mittaa ensisijaisesti tiedon siitä kuinka monta kappaletta ja minkä kokoisia partikkeleita on mitatussa näyttemäärässä (kappalemääräinen jakauma). Tästä tiedosta PAMAS -mittaus- ja analyysiohjelma laskee partikkelien pinta-ala- ja tilavuusjakaumat. (Niiranen 2012.)

PAMAS-laitteisto on esitetty alla kuvassa 9.



Kuva 9. PAMAS-laitteisto.

PAMAS-laitteistolla partikkelikokoanalyysi voidaan tehdä välillä $1,0 \mu\text{m}$ – $12\,000 \mu\text{m}$ maksiminopeudella $30\,000$ partikkelia sekunnissa. (Niiranen 2012).

5.6 BET

Ominaispinta-alan määrittäminen BET-menetelmällä perustuu kaasua adsorptioon. Menetelmässä tutkitaan, kuinka paljon kiinnittyvää ainetta adsorboituu kiintoaineen pinnalle niin, että kiintoaineen pinnalle muodostuu yksi monomolekyylarinen kerros adsorboitunutta kaasua. Toinen kerros alkaa

usein muodostua ennen ensimmäisen kerroksen valmistumista, mutta monomolekylaarisen kerroksen kapasiteetti on määritelty isotermisistä yhtälöistä tästä riippumattomana. On olemassa myös määrittämenetelmiä, joissa monomolekylaarisen kerroksen ei ole välttämätöntä valmistua kokonaan. Yleisimmin käytetty adsorptiokaasu on typpi. (Allen 1974, 355.)

Yleisesti tunnettu BET yhtälö on seuraava:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} * \frac{P}{P_0}, \text{ jossa} \quad (9)$$

P = paine

V = adsorboitunut kaasutilavuus

V_m = monomolekylaarisen kerroksen kapasiteetti

c = vakio

Yhtälö voi muuttua muotoaan riippuen vakion c suuruudesta. (Allen 1974, 360–361.)

Adsorptioprosessin luonne BET-analyysissä

Adsorptioprosessi voi olla luonteeltaan fysiikallinen tai kemiallinen. Fysiikallisessa adsorptiossa molekyylien välillä vaikuttavat heikot molekyylien väliset voimat, pääasiassa van der Waalsin voimat. Reaktio on luonteeltaan veden kondensoitumisen kaltainen ja on riippuvainen lämpötilasta. Fysiikallisesti adsorboitunut kerros voidaan helposti irrottaa kiintoaineen pinnasta nostamalla lämpötilaa tai laskemalla painetta. (Allen 1974, 355.)

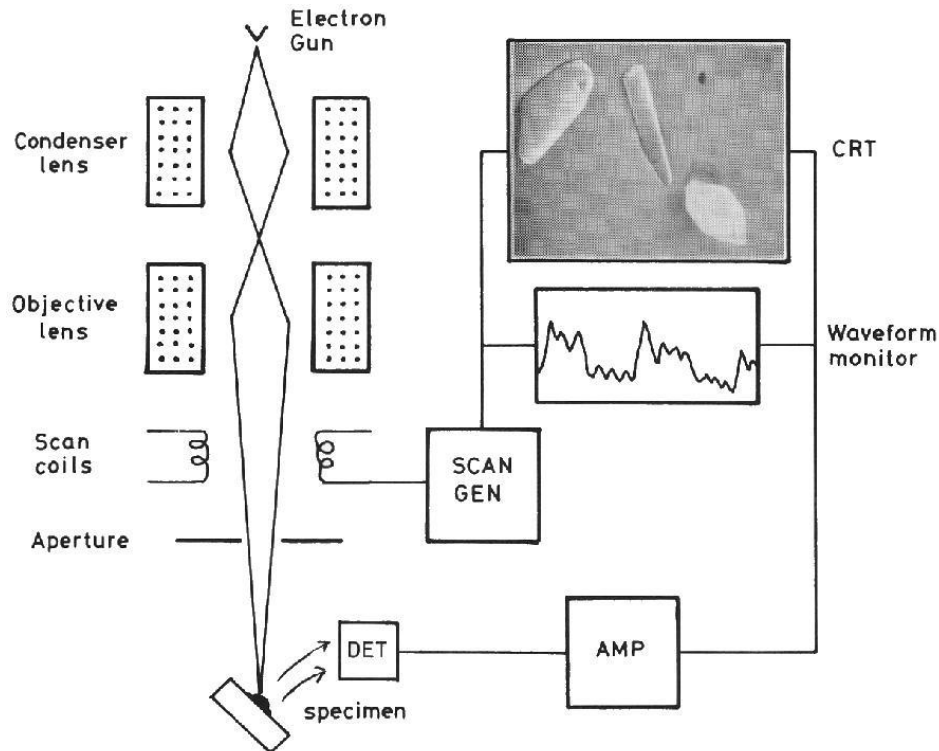
Kemiallisessa adsorptiossa molekyylien väliset sidokset ovat vahvempia ja adsorptioenergiat suurempia. Siinä kaasun ja kiintoaineen välillä vaikuttavat kemialliset voimat. Kemiallisesti adsorboitunutta kerrosta ei voida helposti irrottaa paineen ja lämpötilan muutoksilla. (Allen 1974, 355.)

5.7 SEM (scanning electron microscope)

Elektronimikroskoopin käyttö partikkelikoon määrittämisessä on luotettava keino. Se antaa kuvan yksittäisestä partikkelista ja paljastaa myös partikkelin muodon. Mikroskooppi synnyttää elektronisäteen, jonka energia on välillä 5 – 50 keV. Säde tutkii näytteen rinnakkaisilla otoksilla. Nämä sä-

teen elektronit ovat vuorovaikutuksessa näytteen kanssa tuottaen sekundaarisen elektroniemission, sironneita elektroneja tai röntgensäteitä. Nämä signaalit voidaan tunnistaa ja tulkita kuvaksi näytölle. (Allen 1974, 136.)

Linnalan (2008) mukaan elektronimikroskoopin toiminta voidaan esittää alla olevan kuvan 10 tavalla:



Kuva 10. Elektronimikroskoopin toiminta. (Goodhew & Humphreys 1988)

Kopran (2009) mukaan pyyhkäisyelektronimikroskoopilla voidaan tarkastella näytteiden pintarakenteita hyvin laajalla suurennosalueella, jopa 10–200 000-kertaisena. Laitteistolla voidaan erottaa jopa 1 nm päässä olevat yksityiskohdat. Muodostuneen kuvan syvyystarkkuus on lisäksi erittäin hyvä, noin 100–1000 kertaa perinteistä optista mikroskooppia parempi. (Kallioinen; Anon.)

6 Ultraäänihajotus

Ultraäänihajotusta voidaan pitää tehokkaana, taloudellisena ja ympäristöystävällisenä agglomeraattien hajotusmenetelmänä. Ultraäänihajotuksen

tarkoituksena on hajottaa suspensiossa olevia partikkeleita pienemmiksi. Hajotus perustuu ultraääniaallon shokkivaikutukseen nesteessä. Aallon värähtely synnyttää paineaaltoja, jotka aiheuttavat kavitaatiota agglomeraattirakenteen koloissa. Syntyvä rasitus riittää rikkomaan agglomeraatin pienempiin osiin. Ultraäänihajotuksen tehokkuus riippuu ultraäänen taajuudesta ja voimasta sekä käsittelyn kestosta. Näiden lisäksi hajotukseen vaikuttavat nesteen ominaisuudet kuten pintajännitys, kaasun liukoisuus, höyryn paine ja viskositeetti. Ultraäänihajotus on riippuvainen lämpötilasta, sillä se vaikuttaa edellä mainittuihin nesteen ominaisuuksiin. (Markovic ym. 2008, 16–17).

Ultraäänihajotuksen mekanismit

Ultraäänihajotuksella voi olla kahdenlainen mekanismi partikkelikoon pienentämiseksi: eroosio ja murtuminen. Eroosiossa agglomeraatin pinnalla olevat yksittäiset partikkelit irtoavat agglomeraatin pinnalta. Tämän edellytyksenä kavitaation paineen voimavaikutuksen on oltava suurempi kuin voiman, joka sitoo yksittäisen partikkelin agglomeraattiin. Murtumishajotamisessa puolestaan agglomeraatti murtuu pienempiin osiin. Murtuminen alkaa agglomeraattirakenteen hauraimmista kohdista kuten jo valmiiksi olevista tai kavitaation aiheuttamista pienistä murtumakohdista ja pintavirheistä. Ultraäänialto rasittaa agglomeraatin hauraita kohtia ja saa agglomeraatin hajoamaan osiin. Mitä pidempään ultraäänihajotusta jatketaan, sitä pienemmiksi agglomeraatit pilkkoutuvat tiettyyn rajaan asti. (Markovic ym. 2008, 16–17.)

Kokeellinen osa

7 Esikokeet

Esikokeiden tarkoituksena oli selvittää, miten reaktiolämpötila, ultraäänihajotus ja dispergointiaineen käyttäminen vaikuttavat partikkelikokoon. Mittaukset tehtiin käyttäen PAMAS-partikkelikokoanalysaattoria ja sediografia.

Ennen sammutusta kalsiumoksidi seulottiin muutaman millimetrin silmäkokoa olevalla seulalla kivien erottelemiseksi. Kalkki sammutettiin viiden litran astiassa sekoituksen ollessa käynnissä. Kalsiumoksidia lisättiin veden pieniä määriä kerrallaan, kunnes reaktion tuottama lämpö sai suspension lämpötilan nousemaan haluttuun loppulämpötilaan.

7.1 PAMAS

PAMAS-laitteistolla suoritetuissa kokeissa kalkki sammutettiin kahdessa reaktiolämpötilassa: 60 °C:ssa ja 90 °C:ssa. Sammutuksen jälkeen kalkkimaitonäytteiden partikkelikoot mitattiin PAMAS PMT-2120-SAS-partikkelikokoanalysointilaitteella. Partikkelikoot mitattiin ensin ilman dispergointiainetta ja ultraäänihajotusta. Tämän jälkeen kalkkimaitoon lisättiin dispergointiainetta määrä, joka oli 2 % sammutuksessa kuluneen kalkin massasta. Dispergointiaineena oli Polysalt S. Dispergointiaineen lisäyksen jälkeen kalkkimaitonäytteitä käsiteltiin ultraäänihajotuksessa 5, 15 ja 30 minuuttia.

Sammutuksen loppulämpötilan ollessa 60 °C saatiin seuraavat tulokset, jotka on esitetty taulukossa 2. Keskimmaisessä sarakkeessa (Partikkelikoko (kpl)) olevat partikkelikoot kuvaavat keskimääräistä partikkelikokoja partikkelien kappalemäärän suhteen. Oikeanpuoleisessa sarakkeessa (Partikkelikoko (S)) on puolestaan kuvattu keskimääräisiä partikkelikokoja ominaispinta-alan suhteen.

Ultraäänihajotuksen pituus [min]	Partikkelikoko (kpl) [μm]	Partikkelikoko (S) [μm]
0	3,21	31,75
5	2,82	10,58
15	2,98	9,26
30	3,24	11,82

Taulukko 2. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon sammutuslämpötilassa 60 °C.

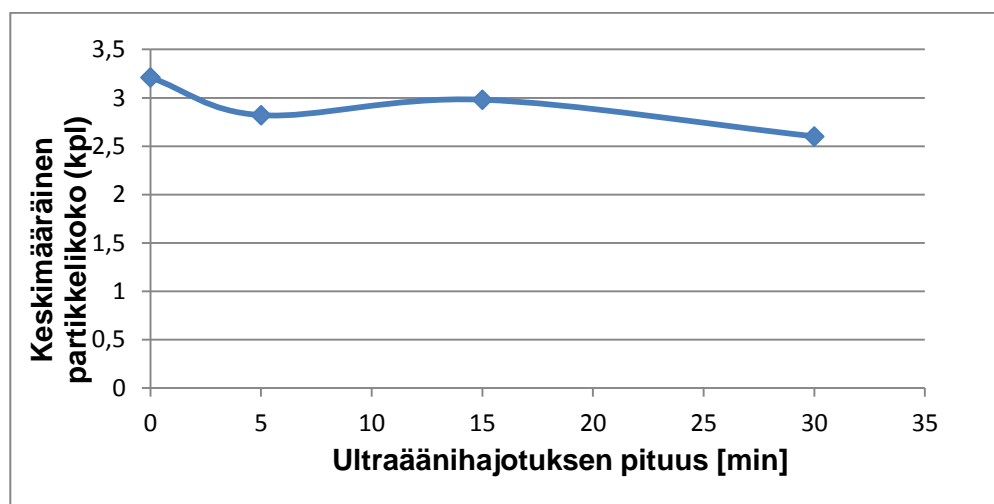
Taulukossa 2 rivillä 4 olevat arvot eivät vastanneet odotettuja tuloksia. Ultraäänihajotus ei voi kasvattaa partikkelikokoja. 30 minuutin koe uusittiin

täysin edellistä vastaavalla tavalla, mutta nyt 60 °C:ssa sammutettu kalkki asetettiin välittömästi sammutuksen jälkeen ultraäänihauteeseen. Kokeen tuloksena kappalemäärään nähden keskimääräiseksi partikkelikooksi saatiin 2,60 μm ja ominaispinta-alaan nähden keskimääräiseksi partikkelikooksi saatiin 6,11 μm . Kun taulukon 2 viimeisen rivin arvot korvattiin uusin taulukon tuloksilla, saatiin uusi taulukko (taulukko 3), joka kuvaa paremmin ultraäänihajotuksen vaikutusta.

Ultraäänihajotuksen pituus [min]	Partikkelikoko (kpl) [μm]	Partikkelikoko (A) [μm]
0	3,21	31,75
5	2,82	10,58
15	2,98	9,26
30	2,60	6,11

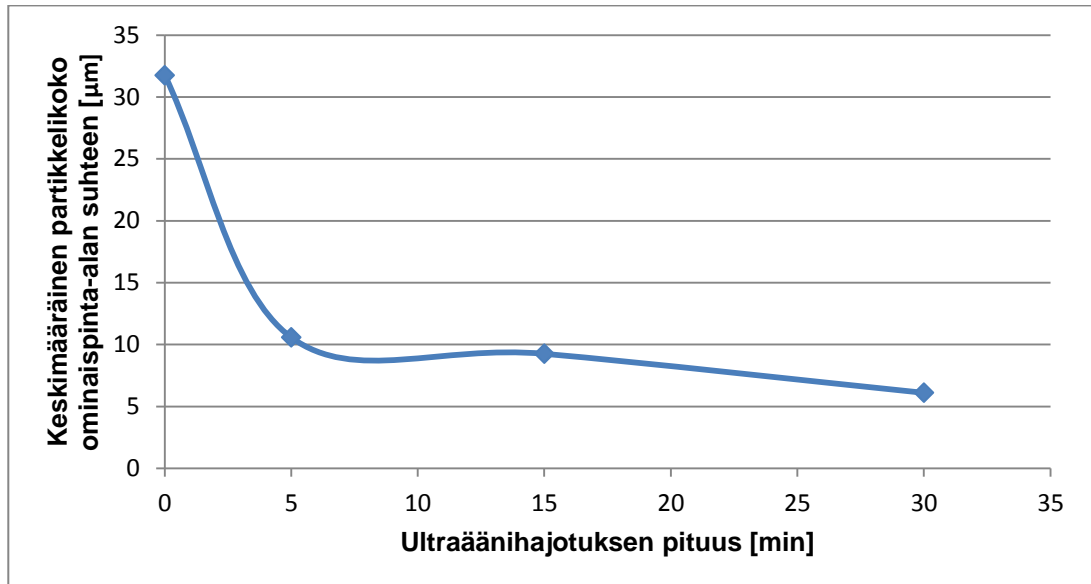
Taulukko 3. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon sammutuslämpötilassa 60 °C.

Taulukon 3 arvojen perusteella voitiin muodostaa kaksi kuvaaja (kuviot 1 ja 2), joissa on esitetty ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon partikkelien kappalemäärän ja ominaispinta-alaan suhteen.



Kuvio 1. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon kappalemäärän suhteen lämpötilassa 60 °C.

Toinen kuva (kuvio 2) voitiin muodostaa vertaamalla ultraäänihajotuksen pituutta ja sen vaikutusta keskimääräiseen partikkelikokoon ominaispinta-alan suhteen. Tiedot on esitetty taulukossa 3.



Kuvio 2. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon ominaispinta-alan suhteen lämpötilassa 60 °C.

Esikokeiden seuraavassa vaiheessa tutkittiin partikkelikoon muuttumista sammutuslämpötilan ollessa 90 °C. Koe vastasi tarkasti edellistä. Kokeessa saadut tulokset on esitetty taulukossa 4.

Ultraäänihajotuksen pituus [min]	Partikkelikoko (kpl) [µm]	Partikkelikoko (A) [µm]
0	3,11	30,34
5	2,45	7,48
15	2,51	6,19
30	2,56	6,36

Taulukko 4. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon sammutuslämpötilassa 90 °C.

Sammutuslämpötilassa 90 °C havaittiin sama trendi kuin 60 °C:ssa. Kalkkimaidon jäähtyminen sammutuksen jälkeen kumosi ultraäänihajotuksen agglomeraatteja hajottavan vaikutuksen niin, ettei partikkelikoossa tapahtunut merkittävää muutosta ultraäänihajotuksesta huolimatta. Uusintakokeessa kalkkimaito asetettiin ultraäänihauteeseen 30 minuutiksi välittö-

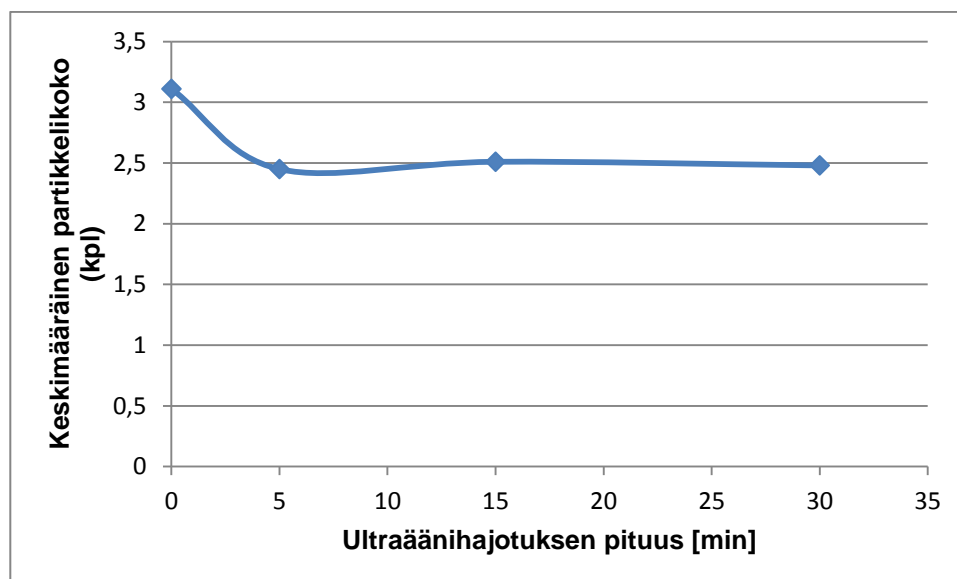
mästi sammutuksen jälkeen. Sammutus tapahtui 90 °C:ssa. Kokeen tuloksena kappalemäärään nähden keskimääräiseksi partikkelikooksi saatiin 2,48 μm ja ominaispinta-alaan nähden keskimääräiseksi partikkelikooksi saatiin 5,98 μm.

Kun taulukon 4 viimeisen rivin arvot korvattiin uusintakokeen tuloksilla, saatiin uusi taulukko (taulukko 5), joka kuvaa paremmin ultraäänihajotuksen vaikutusta.

Ultraäänihajotuksen pituus [min]	Partikkelikoko (kpl) [μm]	Partikkelikoko (A) [μm]
0	3,11	30,34
5	2,45	7,48
15	2,51	6,19
30	2,48	5,98

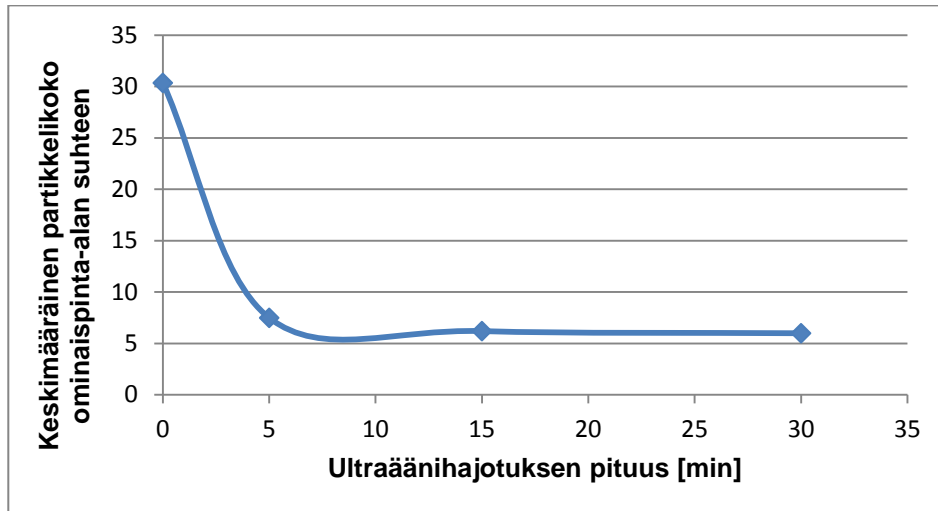
Taulukko 5. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon sammutuslämpötilassa 90 °C.

Taulukon 5 arvojen perusteella voitiin muodostaa kaksi kuvaaja (kuviot 3 ja 4), joissa on esitetty ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon partikkelien kappalemäärän ja ominaispinta-alan suhteen.



Kuvio 3. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon kappalemäärän suhteen lämpötilassa 90 °C.

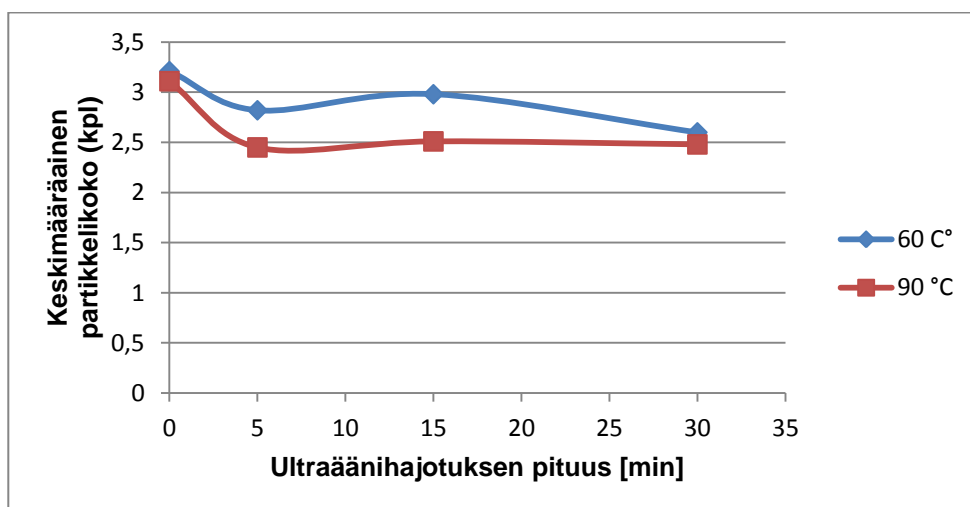
Toinen kuva (kuvio 4) voitiin muodostaa vertaamalla ultraäänihajotuksen pituutta ja sen vaikutusta keskimääräiseen partikkelikokoon ominaispinta-alan suhteen. Tiedot on esitetty taulukossa 5.



Kuvio 4. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon ominaispinta-alan suhteen lämpötilassa 90 °C.

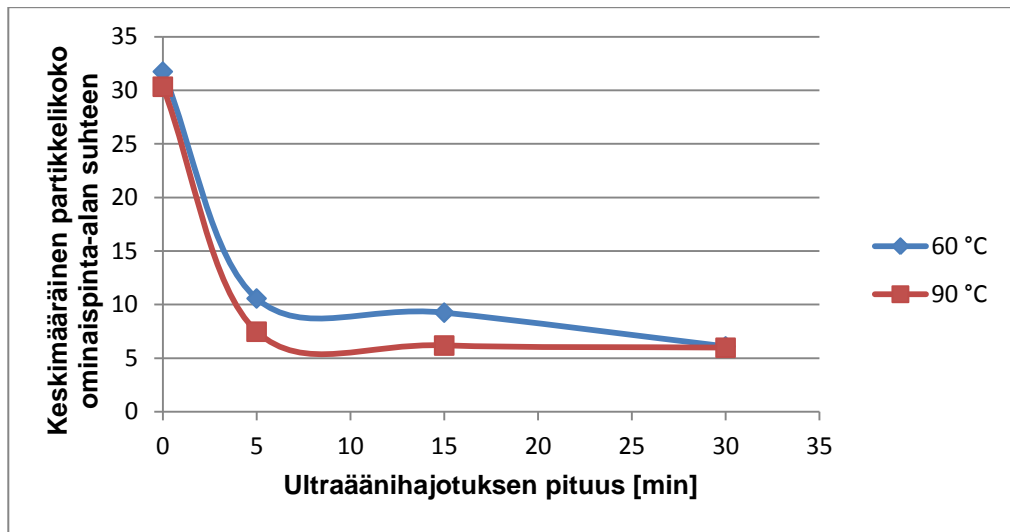
Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon tulee hyvin esille kuvioista 5 ja 6, joissa sekä 60 °C:ssa että 90 °C:ssa saadut tulokset on esitetty samassa kuviossa.

Kuviossa 5 on esitetty lämpötilan vaikutus keskimääräiseen partikkelikokoon kappalemäärän suhteen.



Kuvio 5. Lämpötilan vaikutus keskimääräiseen partikkelikokoon kappalemäärän suhteen.

Kuviossa 6 on esitetty lämpötilan vaikutus keskimääräiseen partikkelikokoon ominaispinta-alan suhteen.



Kuvio 6. Lämpötilan vaikutus keskimääräiseen partikkelikokoon ominaispinta-alan suhteen.

Kuvioissa 5 ja 6 sinisellä oleva kuvaaja kuvaa tuloksia sammutuslämpötilassa 60 °C. Punainen kuvaaja puolestaan edustaa sammutuslämpötilaa 90 °C.

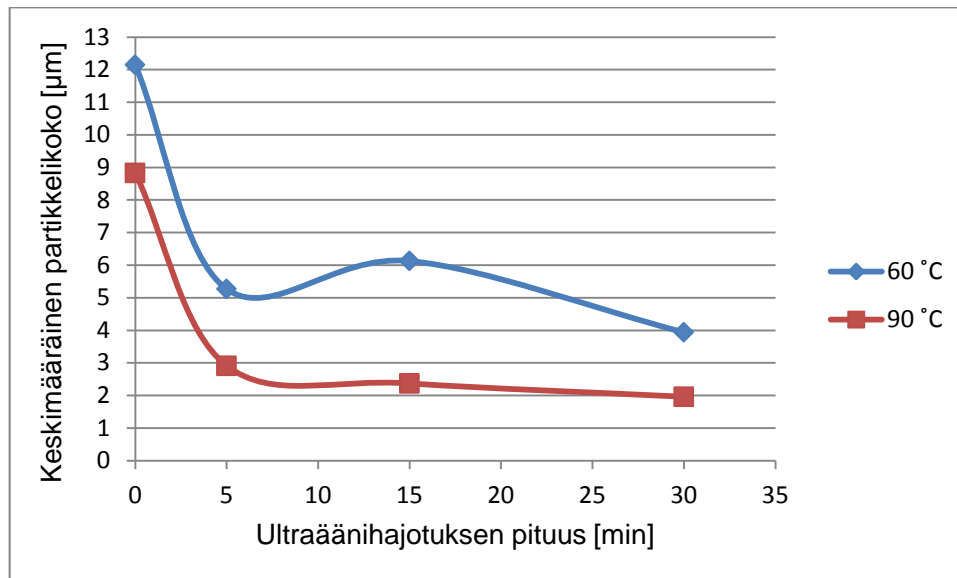
7.2 Sedigrafia

Esikokeiden toisessa osassa toistettiin sedigrafilla samat koesarjat, jotka oli aiemmin suoritettu PAMAS-partikkelikokoanalysointilaitteella. Kalkki sammutettiin 60 °C:ssa ja 90 °C:ssa. Näytteet analysoitiin ensin ilman ultraäänihajotusta. Tämän jälkeen näytteet asetettiin ultraäänihauteeseen 5, 15 ja 30 minuutin ajaksi. Dispergointiainetta lisättiin kalkkimaidon sekaan 0,7 % sammutuksessa kuluneen kalsiumoksidin määrästä. Sedigrafilla suoritettujen esikokeiden tulokset on esitetty alla taulukossa 6 ja kuviossa 7.

Ultraäänihajotuksen pituus [min]	Keskimääräinen partikkelikoko [μm] (60 °C)	Keskimääräinen partikkelikoko [μm] (90 °C)
0	12,15	8,83
5	5,27	2,91
15	6,13	2,37
30	3,94	1,96

Taulukko 6. Ultraäänihajotuksen pituuden vaikutus partikkelikokoon masjakauman suhteen.

Taulukon 1 arvojen perusteella voitiin muodostaa kuvio 7, josta käy ilmi lämpötilan ja ultraäänihajotuksen pituuden vaikutus kalkkimaidon partikkelikokojakauman muodostumiseen.



Kuvio 7. Ultraäänihajotuksen pituuden vaikutus partikkelikokoon massajakauman suhteen sammutuslämpötiloissa 60 °C ja 90 °C.

Kuviossa 7 sinisellä oleva kuvaaja kuvaa tuloksia sammutuslämpötilassa 60 °C. Punainen kuvaaja puolestaan edustaa sammutuslämpötilaa 90 °C

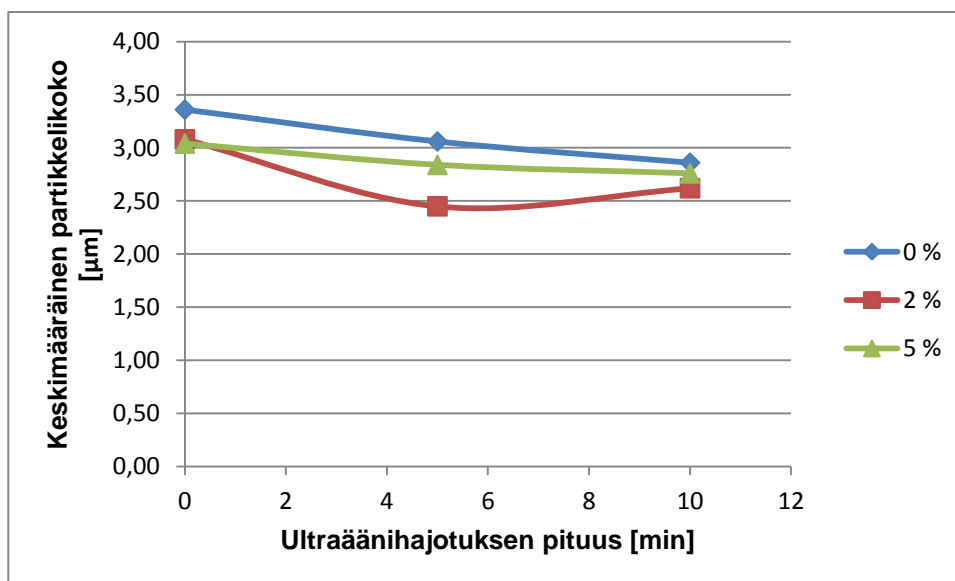
7.3 Dispergointiainekoe

Dispergointiainekokeiden tarkoitus oli tutkia, miten dispergointiaineen lisäyksen määrä vaikuttaa kalkkimaidon partikkelikokoon. Kokeessa samassa lämpötilassa (90 °C) sammutetut kalkkimaitonäytteet analysoitiin ensin ilman dispergointiainetta. Tämän jälkeen dispergointiainetta lisättiin kalkkimaidon sekaan määrät, jotka olivat 2 % ja 5 % sammutuksessa kulueneen kalsiumoksidin massasta. Näytteet analysoitiin ensin ilman ultraäänihajotusta ja tämän jälkeen asetettiin näytteet ultraäänihajotukseen 5 ja 10 minuutin ajaksi. Kokeen tulokset on esitetty taulukossa 7.

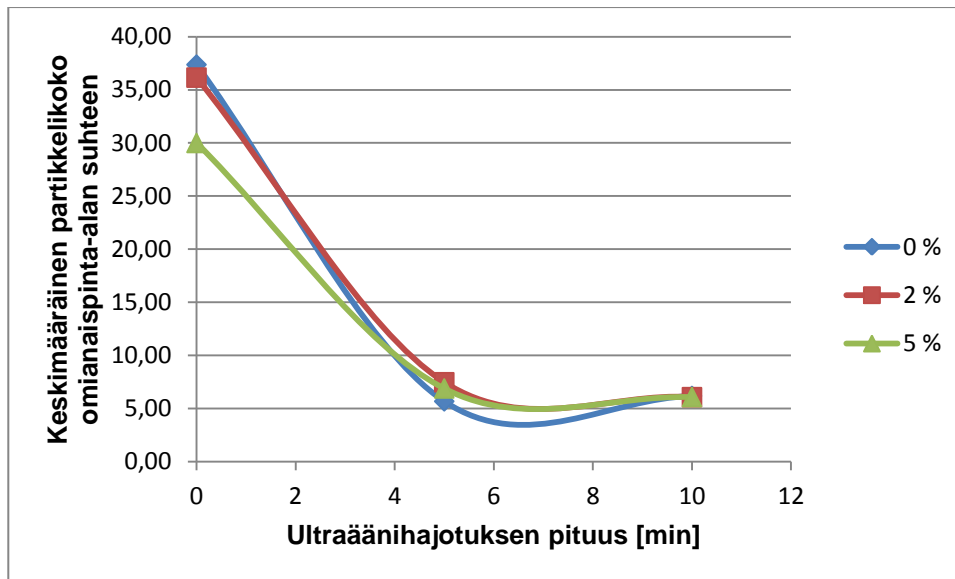
	Ultraäänihajotuksen pituus [min]	Partikkelikoko (kpl) [μm]	Partikkelikoko (A) [μm]
Dispergointiainetta 0 %	0	3,36	37,37
Dispergointiainetta 0 %	5	3,06	5,69
Dispergointiainetta 0 %	10	2,86	6,19
Dispergointiainetta 2 %	0	3,08	36,15
Dispergointiainetta 2 %	5	2,45	7,48
Dispergointiainetta 2 %	10	2,62	6,08
Dispergointiainetta 5 %	0	3,04	30,00
Dispergointiainetta 5 %	5	2,84	6,90
Dispergointiainetta 5 %	10	2,76	6,09

Taulukko 7. Dispergointiaineen määrän vaikutus partikkelikokoon.

Taulukon 6 tietojen perusteella voitiin muodostaa kaksi kuvaajaa (kuviot 8 ja 9), joista näkyy dispergointiaineen vaikutus keskimääräiseen partikkelikokoon kappalemäärään nähden ja ominaispinta-alan suhteen.



Kuvio 8. Dispergointiaineen määrän vaikutus keskimääräisen partikkelikokoon kappalemäärään suhteen.



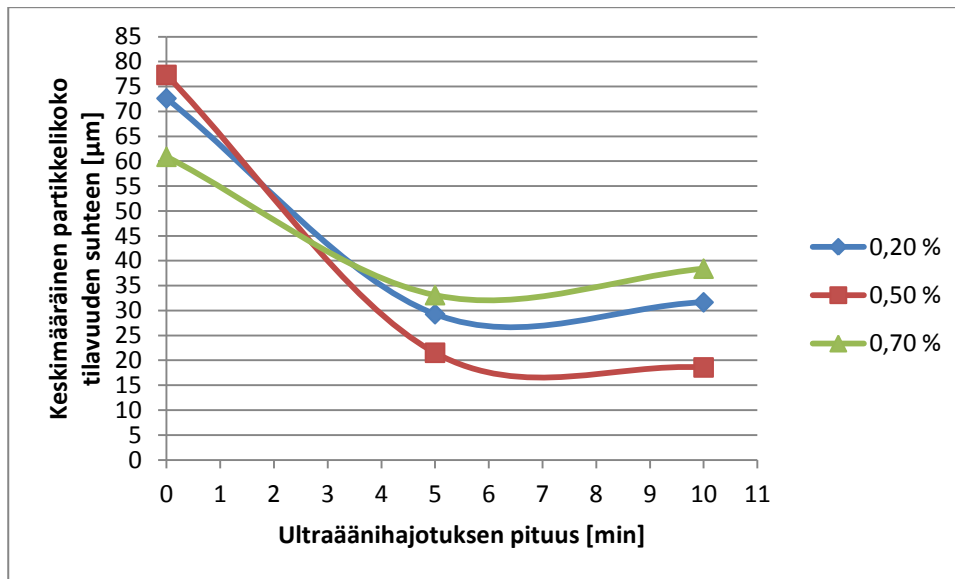
Kuvio 9. Dispergointiaineen määrän vaikutus keskimääräisen partikkelikokoon ominaispinta-alan suhteen.

Dispergointiainekokeiden toisessa osassa tutkittiin dispergointiaineen määrän vaikutusta partikkelikokoon pienemmillä pitoisuuksilla. Koe tehtiin PAMAS-partikkelikokoanalysaattorilla. Dispergointiainetta lisättiin kalkkimaitoon 0,2 %, 0,5 % ja 0,7 % sammutuksessa kuluneen kalsiumoksidin määrästä. Näytteet analysoitiin ensin ilman ultraäänihajotusta. Tämän jälkeen näytteet asetettiin ultraäänihauteeseen 5 ja 10 minuutin ajaksi. Kokeen tulokset on esitetty alla taulukossa 8..

Dispergointiaineen määrä [m-%]	Ultraäänihajotuksen pituus [min]	Partikkelikoko (V) [μm]
0,2	0	72,63
0,2	5	29,28
0,2	10	31,67
0,5	0	77,34
0,5	5	21,54
0,5	10	18,59
0,7	0	60,9
0,7	5	33,12
0,7	10	38,43

Taulukko 8. Dispergointiaineen määrän ja ultraäänihajotuksen pituuden vaikutus partikkelikokoon tilavuuden suhteen.

Taulukon 2 perusteella voitiin muodostaa kuvio 10 josta käy ilmi dispergointiaineen määrän vaikutus partikkelikokoon.



Kuvio 10. Dispergointiaineen vaikutus partikkelikokoon tilavuuden suhteen.

Kuviossa 10 dispergointiaineen prosentuaalinen osuus kuluneesta kiintoaineesta on esitetty kuviossa oikeassa laidassa. Osuudet ovat massaprosentteina.

8 Koesarja kalkkimaidolle

Koesarjan tarkoitus oli sammuttaa kalkki kolmessa lämpötilassa: 60 °C:ssa, 75 °C:ssa ja 90 °C:ssa. Sammutus tehtiin lämmittämällä ensin vettä lähelle noin 5 °C – 10 °C päähän halutusta loppulämpötilasta. Tämän jälkeen veteen lisättiin kalsiumoksidia CaO niin kauan, kunnes eksotermisen reaktion synnyttämän lämmön vaikutuksesta saavutettiin haluttu loppulämpötila. Kalkkimaitoon lisättiin tämän jälkeen dispergointiainetta määrä, joka oli 0,5 % sammutuksessa kuluneen kalsiumoksidin massasta. Dispergointiaineen lisäyksen jälkeen kalkkimaitoa käsiteltiin ultraäänihauhteessa viiden minuutin ajan. Seuraavaksi näytteet analysoitiin PAMAS-, sedigrafi- ja sentrifugilaitteistoilla. Lisäksi valmistettiin näytteet kustakin sammutuslämpötilasta lähetettäväksi Lappeenrannan teknilliseen yliopistoon analysoitavaksi BET- ja Coulter-analyysejä varten.

8.1 Ensimmäinen koesarja

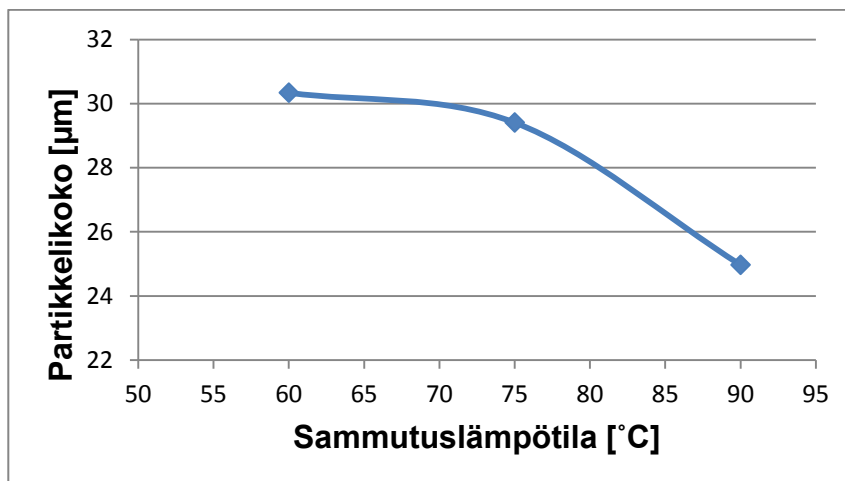
Ensimmäisen kokeen tulokset on esitetty taulukossa 9. Sentrifugisarakkeen tulokset saatiin sentrifugoimalla kalkkimaitonäyte ja sen jälkeen mittaamalla muodostuneen kiintoainesakan korkeus ja vertaamalla sitä nestepatsaan korkeuteen. Sedigraf- ja Coulter LS –mittauksissa partikkelikoot on esitetty massakeskiarvona ja PAMAS-mittauksessa tilavuuskeskiarvona. Massa- ja tilavuuskeskiarvo ovat suoraan verrannollisia keskenään, koska näytteiden tiheyksien voidaan olettaa olleen samat.

Sammutuslämpötila [°C]	60	75	90
Pamas - partikkelikoko [µm]	30,34	29,41	24,97
Sedigraf - partikkelikoko [µm]	11,83	9,28	7,08
Sentrifugi – kiintoaine/vesi	0,12	0,14	0,16
Coulter LS - partikkelikoko [µm]	3,97	5,229	3,641
BET – ominaispinta-ala [m ² /g]	21,2	19,8	24,2

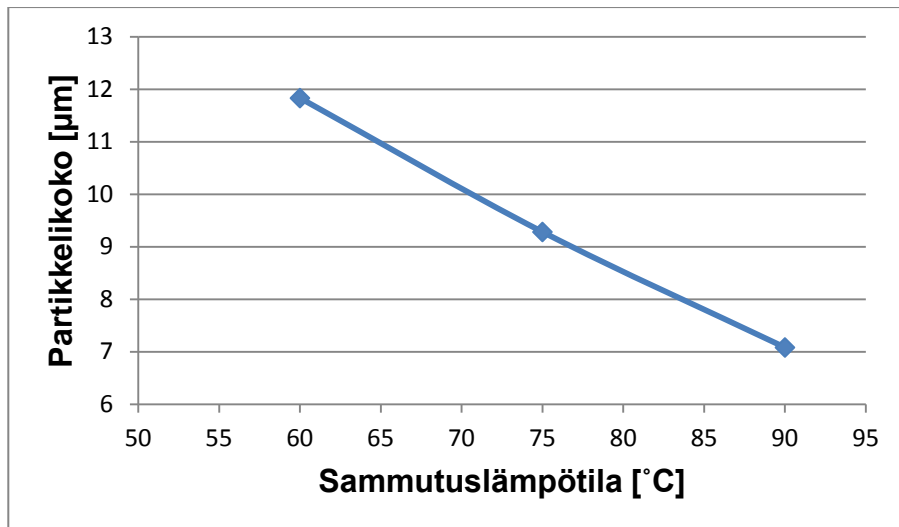
Taulukko 9. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon eri mittausmenetelmillä.

Taulukon 1 avulla voitiin muodostaa erikseen kuvaajat jokaisesta mittausmenetelmästä.

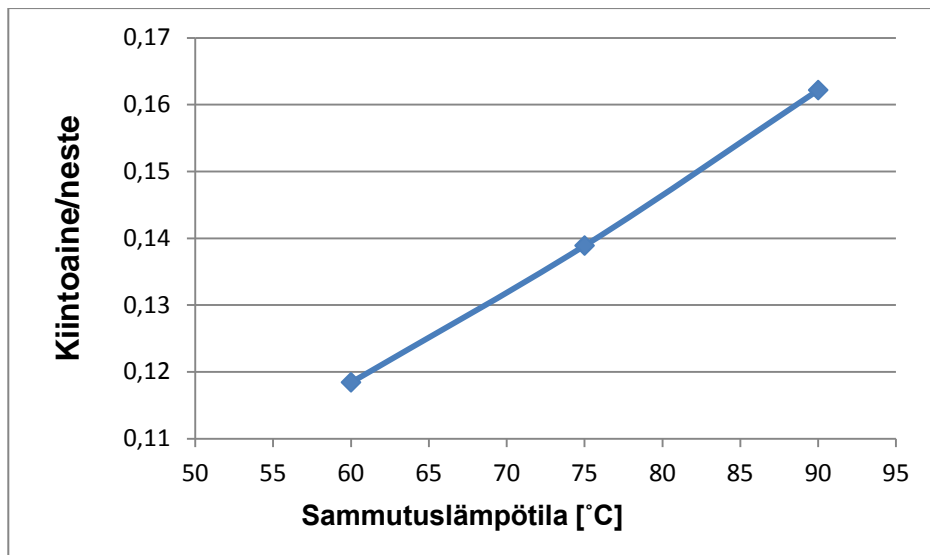
Menetelmän nimi ja mitattava suure on mainittu kuvioiden 11 - 15 alla.



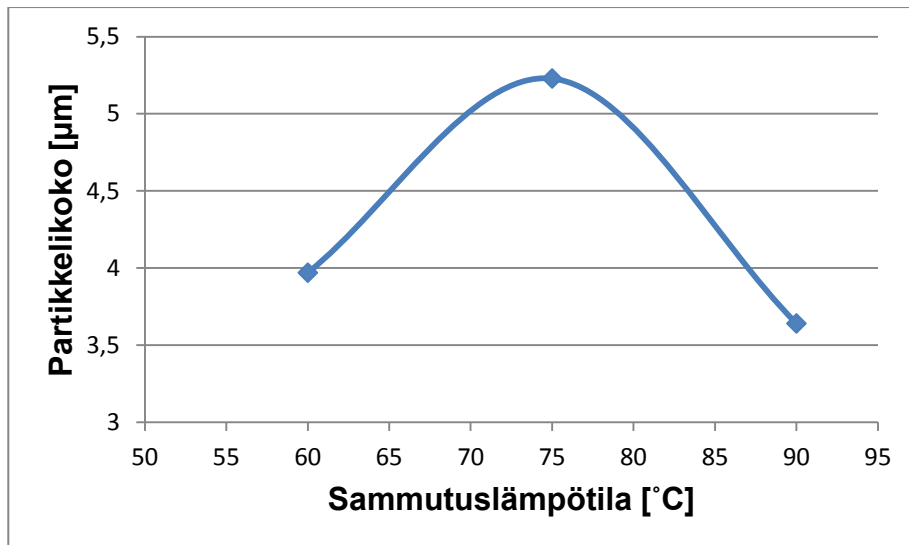
Kuvio 11. PAMAS. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon.



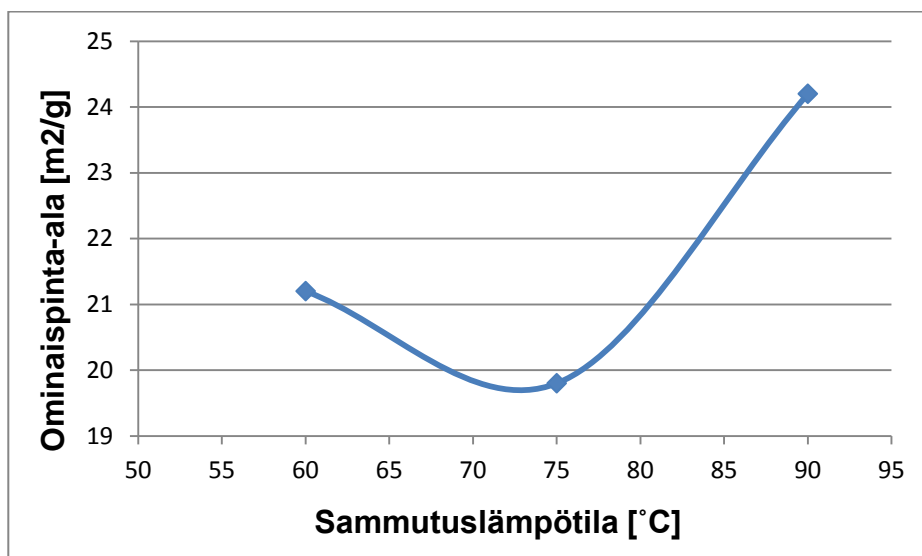
Kuvio 12. Sedigrafi. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon.



Kuvio 13. Sentrifugi. Sammutuslämpötilan vaikutus sakan korkeuden ja nestepatsaan korkeuden suhteeseen.



Kuvio 14. Coulter LS. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon.



Kuvio 15. BET. Sammutuslämpötilan vaikutus ominaispinta-alaan.

Kuvioiden relevanssia on pohdittu luvussa 12.3.

8.2 Rinnakkainen koesarja

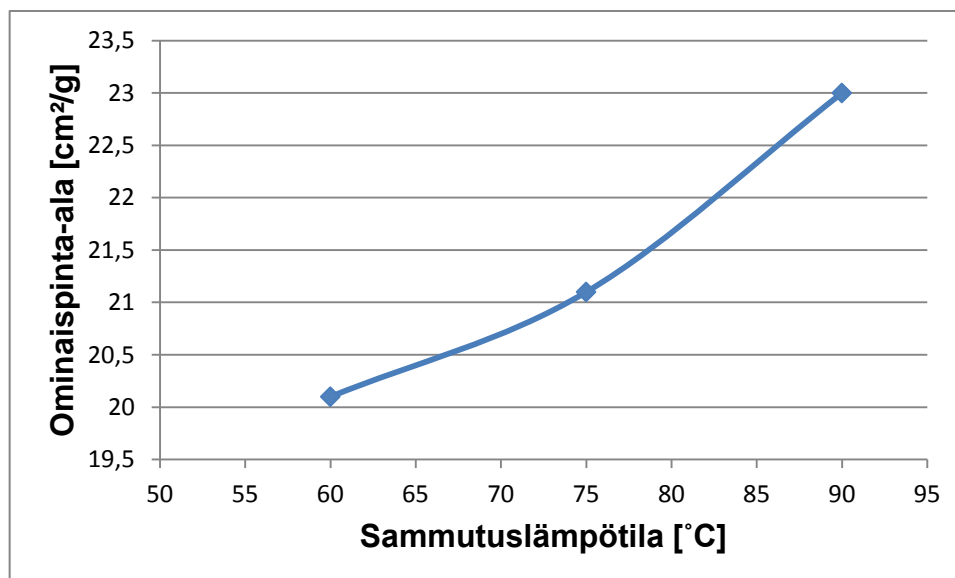
Toisessa koesarjassa saatiin seuraavat tulokset, jotka on esitetty taulukossa 10. Sentrifugi-rivin arvot saatiin sentrifugoimalla kalkkimaitoa, ja mittaamalla näyteputkessa olleen veden ja kiintoainesakan korkeudet ja vertaamalla niitä keskenään. Sedigraf- ja Coulter LS –mittauksissa partikkelikoot on esitetty massakeskiarvona ja PAMAS-mittauksessa tilavuus-

keskiarvona. Massa- ja tilavuuskeskiarvo ovat suoraan verrannollisia keskenään, koska näytteen tiheyksien voidaan olettaa olleen samat.

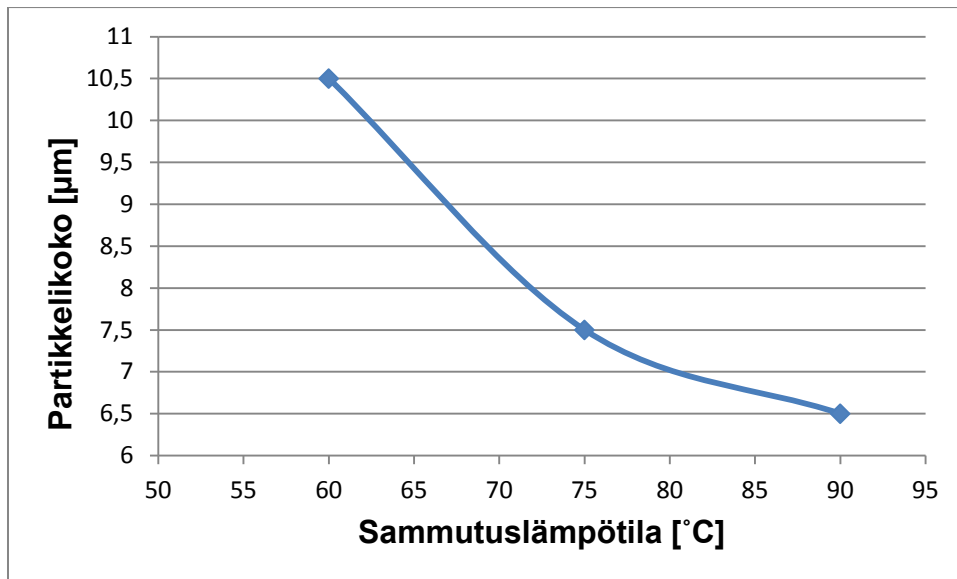
Sammutuslämpötila [°C]	60	75	90
BET [m ² /g]	20,1	21,1	23,0
Coulter LS [µm]	10,5	7,5	6,5
Sedigrafii [µm]	12,0	10,7	10,1
Sentrifugi (sakka/vesi)	0,22	0,31	0,34
PAMAS [µm]	79,8	69,1	39,2

Taulukko 10. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon eri menetel- millä.

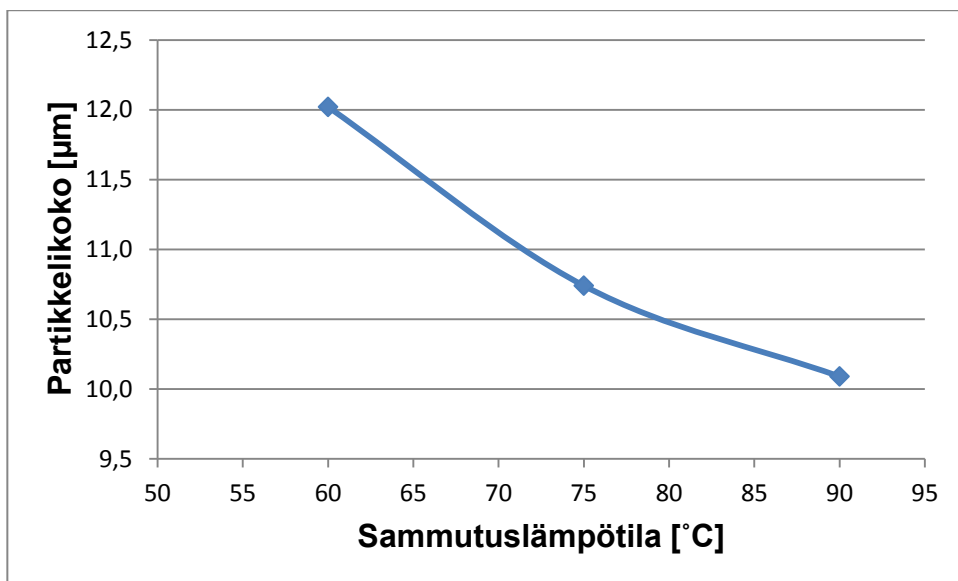
Taulukon 10 arvojen perusteella voitiin muodostaa kuvaajat 16 – 24. Ku- viot 16 – 20 kuvaavat sitä, miten sammutuslämpötila muutti partikkeliko- koa eri menetelmissä. Menetelmän nimi ja mitattava suure on esitetty ku- vion alla.



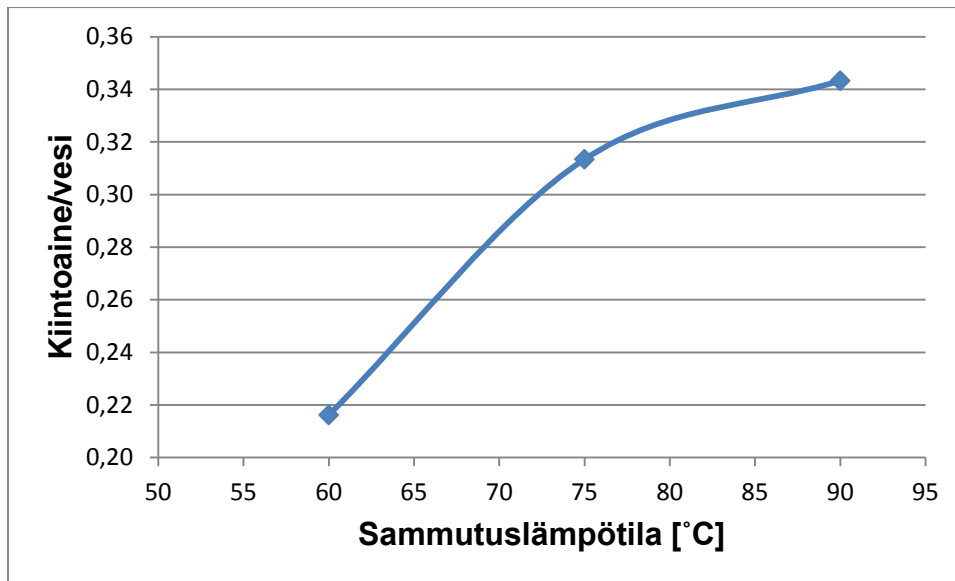
Kuvio 16. BET. Sammutuslämpötilan vaikutus ominaispinta-alaan.



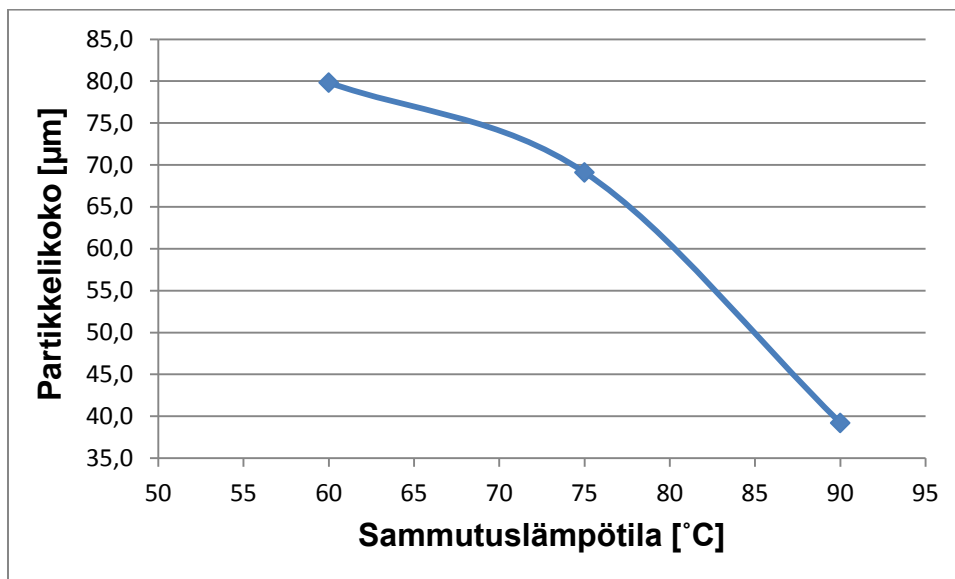
Kuvio 17. Coulter LS. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon.



Kuvio 18. Sedigrafi. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon.

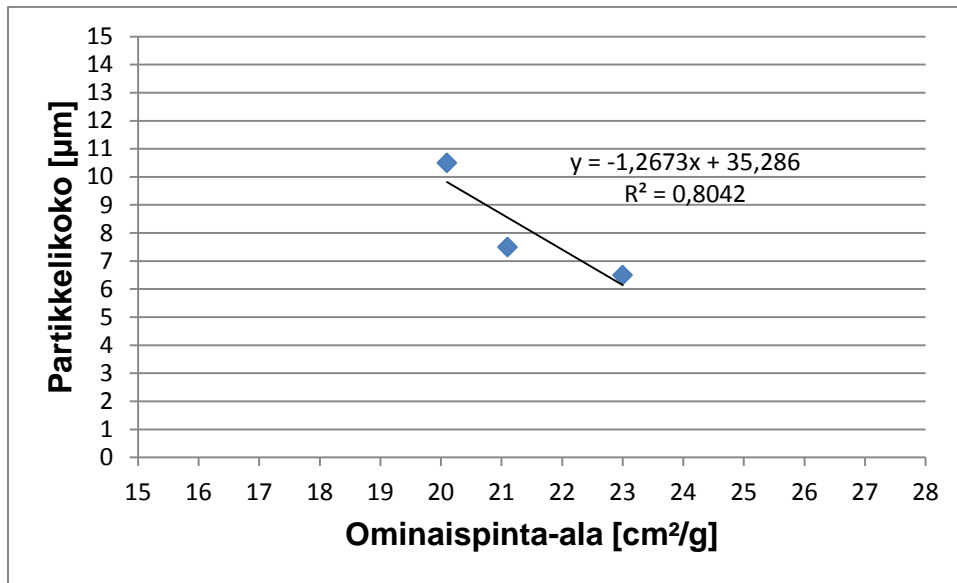


Kuvio 19. Sentrifugi. Sammutuslämpötilan vaikutus sakan korkeuden ja nestepatsaan korkeuden suhteeseen.

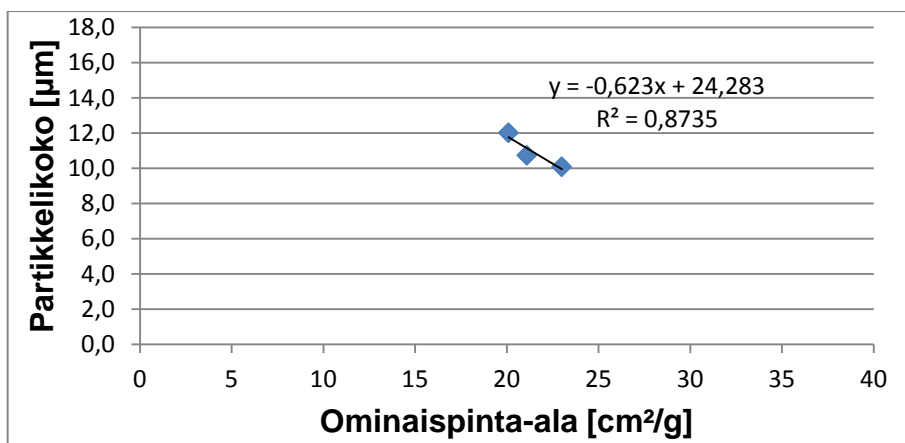


Kuvio 20. PAMAS. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon.

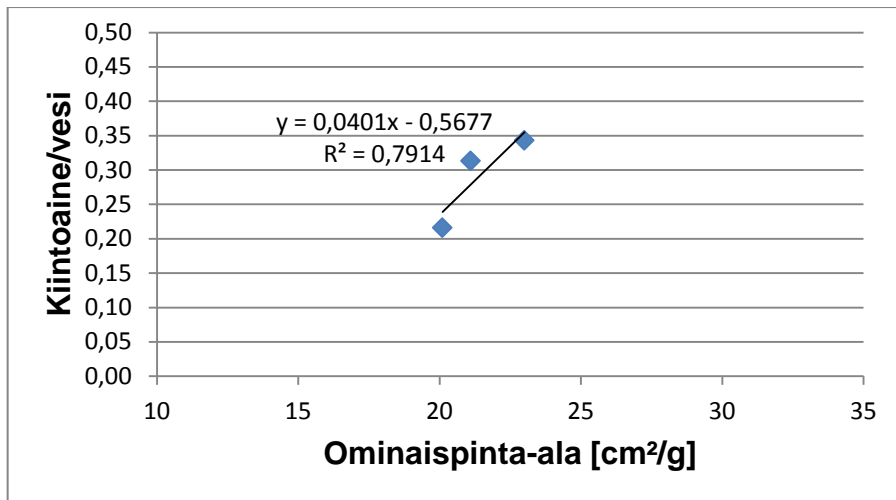
Kuviot 31 – 34 kuvaavat korrelaatiota BET-mittauksen ja partikkelikoko-analysointimenetelmän välillä. Partikkelikoon määrittämismenetelmän nimi on esitetty kuvion alla. Regressiosuoran yhtälö ja korrelaatiokerroin näkyvät suoran vieressä.



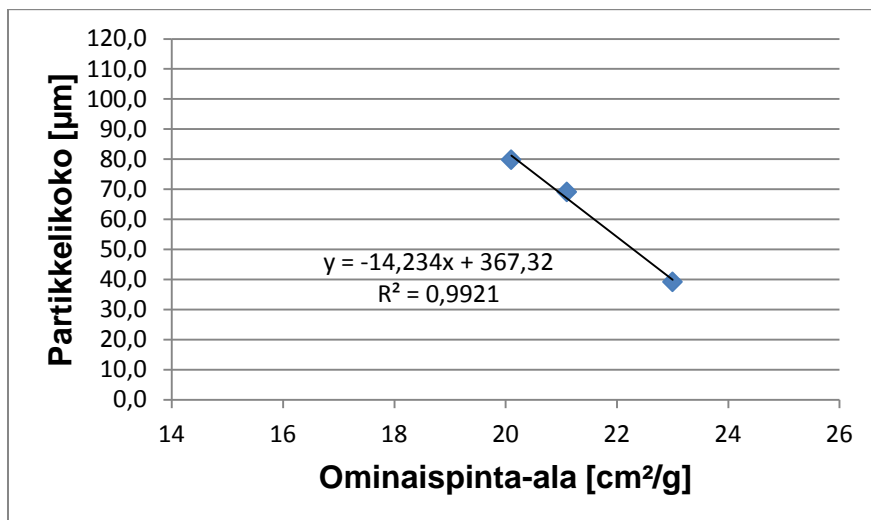
Kuvio 21. Korrelaatio BET- ja Coulter LS –analyysien välillä.



Kuvio 22. Korrelaatio BET- ja sedigrafi-analyysien välillä.



Kuvio 23. Korrelaatio BET- ja sentrifugi-analyysien välillä.



Kuvio 24. Korrelaatio BET- ja PAMAS-analyysien välillä.

Kuvaajien 16 – 24 relevanssia on pohdittu luvussa 12.3

9 PCC:n valmistus

Työn viimeisessä vaiheessa valmistettiin PCC:tä sammuttamalla kalkki 60 °C:ssa ja 90 °C:ssa. Kalkkimaito laimennettiin tämän jälkeen 0,5 % sakeuteen ja asetettiin ultraäänihajotukseen viiden minuutin ajaksi. Molemmassa lämpötiloissa sammutettu kalkki asetettiin laimentamisen ja ultraäänihajotuksen jälkeen lämmitettävällä vaipalla varustettuun Quantum MARK II sekoittimeen, jossa kolmen baarin paineessa kalsiumhydroksidi pakotettiin reagoimaan hiilidioksidin kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia.

Kalsiumkarbonaatin partikkelikoko mitattiin tämän jälkeen PAMAS- ja sedigrafilaitteistoilla. Analyysit antoivat tulokset, jotka on esitetty alla taulukossa 11. PAMAS-mittauksen antamat partikkelikoot on esitetty tilavuuskeskiarvon suhteen ja sedigraf-mittauksessa massakeskiarvon suhteen. Keskiarvot ovat keskenään suoraanverrannolliset.

Sammutuslämpötila	60 °C	90 °C
Partikkelikoko (PAMAS)	42,81 µm	41,61 µm
Partikkelikoko (sedigraf)	2,14 µm	2,27 µm

Taulukko 11. Kalsiumkarbonaatin partikkelikoot sammutuslämpötilassa 60 °C ja 90 °C.

Quantum MARK II -laitteisto on esitetty alla kuvassa 11.

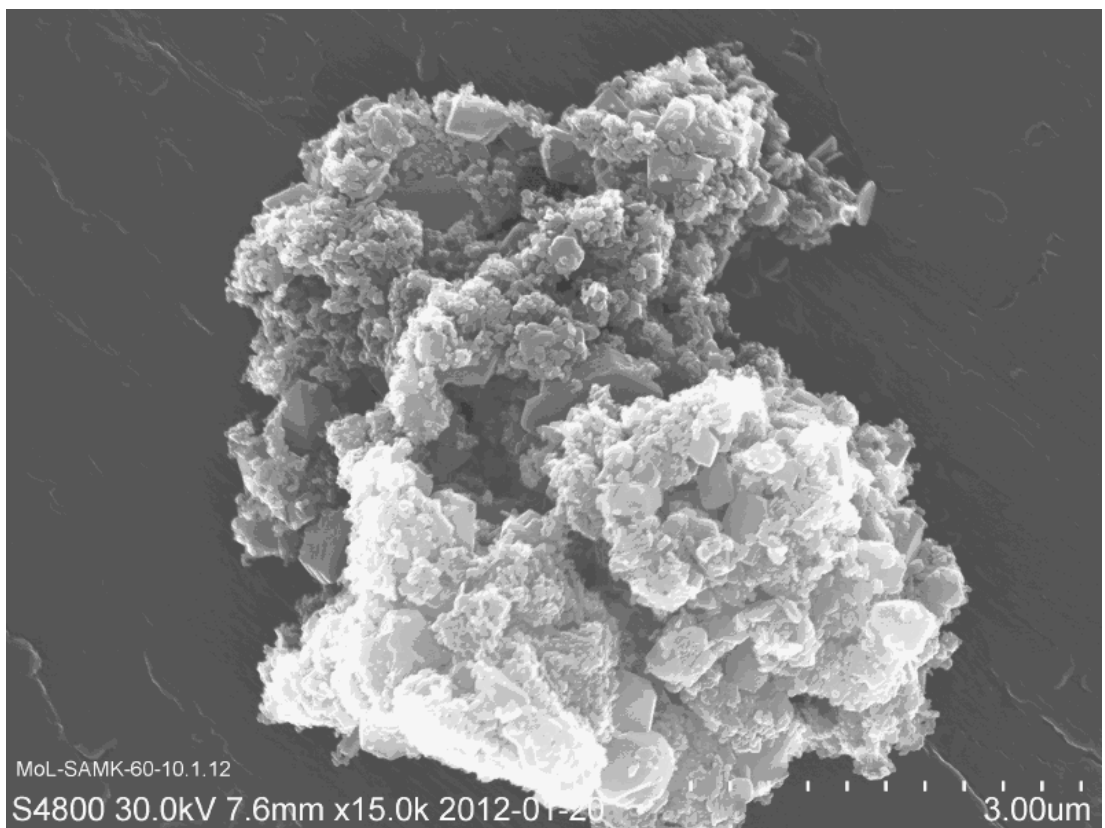


Kuva 11. Quantum MARK II -laitteisto.

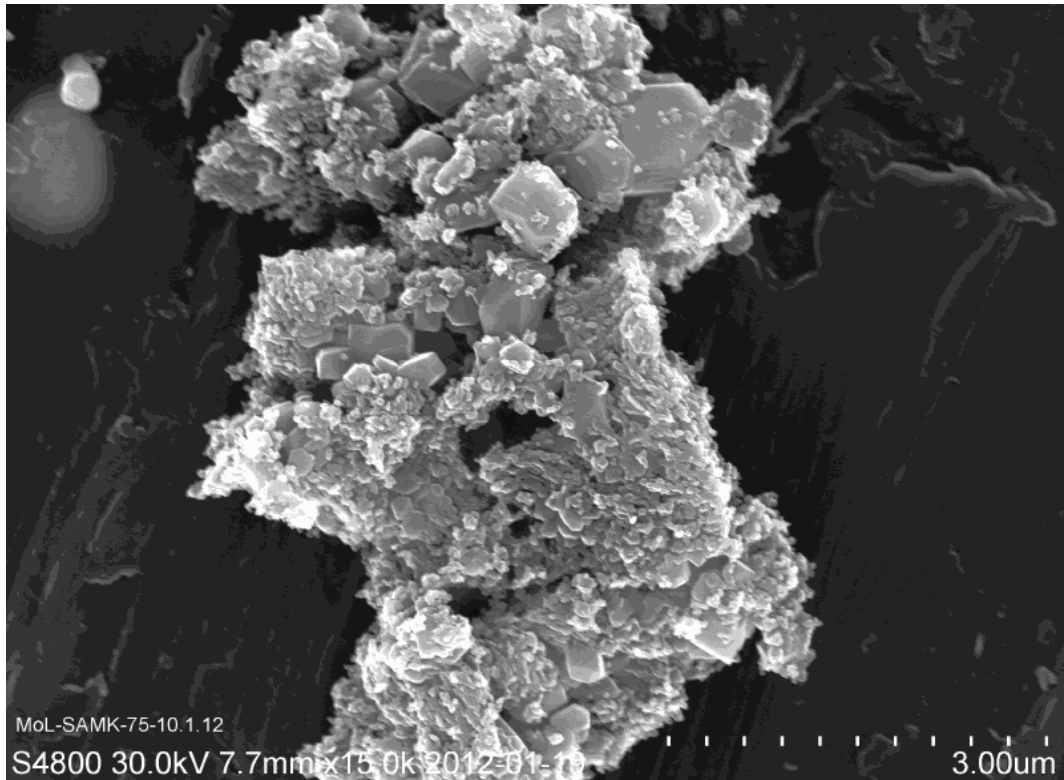
Quantum MARK II -laitteisto muodostuu edessä olevasta ohjauspaneelistä, painekammioista, hiilidioksidipullosta, kaasun syöttöletkuista sekä painekammion tyhjennysletkuista.

10 SEM-kuvat

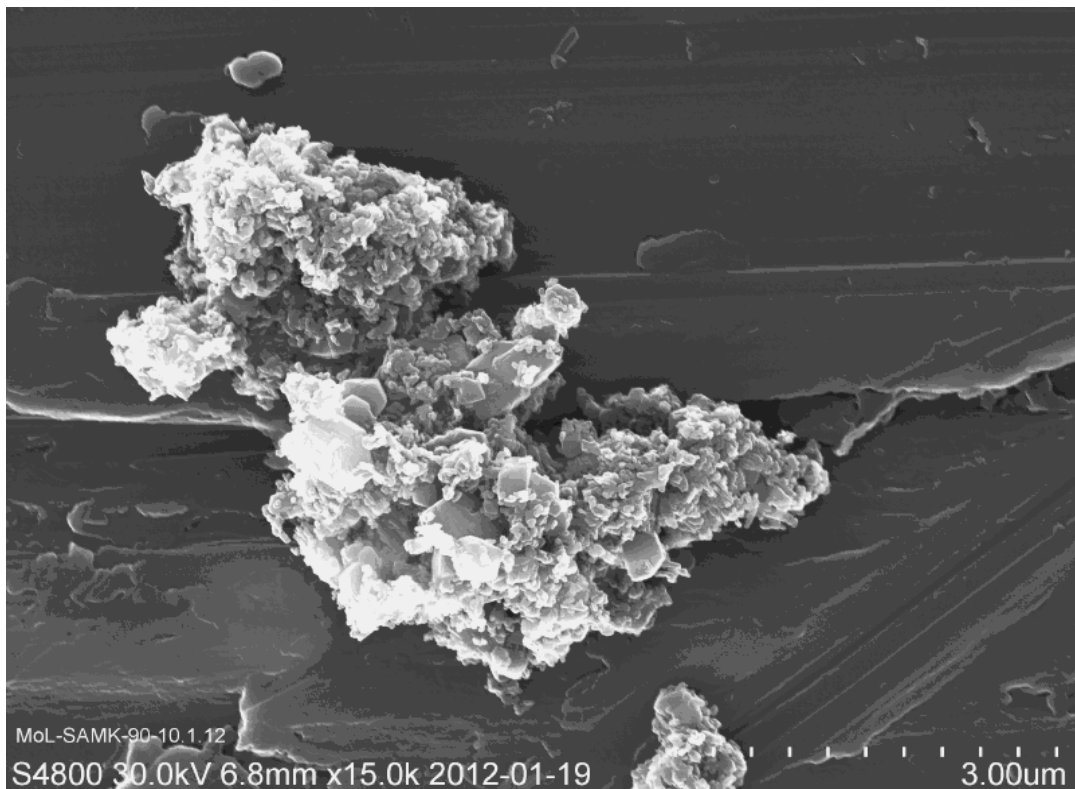
Paras kuva kalkkimaidon todellisesta partikkelikoosta voidaan saada elektronimikroskooppikuvien perusteella. Tässä työssä kolmessa eri lämpötilassa (60 °C, 75 °C ja 90 °C) sammutetut kalkkimaitonäytteet lähetettiin nestemäisenä Mikkeliin Mikpolis Oy:n kuvausta varten. Mikkelissä näytteet kuivattiin lasilevyille ja kuvattiin elektronimikroskoopilla. Alla kuvissa 12 – 14 on esitetty yksi otos jokaisen sammutuslämpötilan kuvasarjasta.



Kuva 12. Elektronimikroskooppikuva – kalkkimaito 60 °C



Kuva 13. Elektronimikroskooppikuva – kalkkimaito 75 °C



Kuva 14. Elektronimikroskooppikuva – kalkkimaito 90 °C

Kuvien 12 – 14 oikeassa alalaidassa on mitta-asteikko, jonka perusteella partikkelin koko voidaan arvioida.

11 Tulokset

Ultraäänihajotus ja dispergointiaineen käyttö pienensivät partikkelikokoa. Riittävä ultraäänikäsittelyn pituus oli viisi minuuttia.

Koesarjassa korrelaatio saatiin muodostettua kaikkien työssä mukana olleiden partikkelikoonmittausmenetelmien välille. Menetelmien hyviä ja huonoja puolia on pohdittu luvuissa 12.3.1 – 12.3.4.

Sammutetusta kalkista valmistetun PCC:n partikkelikoko oli hieman yli kaksi mikrometriä massakeskiarvon suhteen.

12 Tulosten käsittely

12.1 Ultraäänihajotus ja sammutuslämpötila

Esikokeet

Kuten taulukosta 2 nähdään, esikokeiden alussa ultraäänihajotus aluksi laskee partikkelikokoa, mutta myöhemmin alkoi kasvattaa sitä. Ultraäänihajotus ei tietenkään todellisuudessa voi kasvattaa partikkelikokoa muodostamalla agglomeraatteja, vaan ainoastaan hajottaa partikkeleita pienempiin osiin menetelmillä, joita on kuvattu luvussa 5. Partikkelikoon kasvuun on siis etsittävä muita syitä.

Partikkelikoon kasvu selittyy pääasiassa sillä, että sammutuksen jälkeen reaktiossa ollut kalkkimaito, josta näytteet otettiin, alkoi välittömästi jäähtyä huoneen alhaisemman lämpötilan vaikutuksesta. Tämän lisäksi sekoitus pysäytettiin. Näin ollen kalkkimaidon jäähtyminen ja sekoituksen puuttuminen sammutuksen jälkeen nousivat partikkelikoon kannalta merkittävämpään rooliin kuin ultraäänihajotuksen agglomeraatteja pilkkova vaikutus. Tätä päätelmää tuki uusintakoe, jossa kalkkimaito asetettiin ultraäänihauteeseen 30 minuutiksi välittömästi sammutuksen jälkeen. Sammutus tapahtui 60 °C:ssa. Kokeen tuloksena kappalemäärään nähden keskimääräiseksi partikkelikooksi saatiin 2,60 µm ja ominaispinta-alaan nähden keskimääräiseksi partikkelikooksi saatiin 6,11 µm. Myös 90 °C:ssa tehty koe antoi samankaltaisia tuloksia. Jonkin aikaa seisonut näyte antoi suuremman partikkelikokoon kuin nopeasti sammutuksen jälkeen analysoidut näytteet, vaikka sitä käsiteltiin ultraäänessä muita pidempään.

Esikokeissa havaittiin selvästi, että ultraäänihajotuksen käyttö ja sammutuslämpötila vaikuttivat kalkkimaidon partikkelikokoon. Ultraäänihajotuksesta havaittiin että sillä, käytetäänkö ultraäänihajotusta, on selvästi merkittävämpi rooli kuin sillä, kuinka kauan näyte on hajotettavana. Tämä käy ilmi esimerkiksi kuvioiden 2, 4 ja 7 käyristä, joissa kuvaaja laskee jyrkimmin heti alussa välillä, jossa hajotusaika on 0 min – 5 min.

Sammutuslämpötilan vaikutus käy selvästi ilmi kuvista 5 - 7. Partikkelikoko laski selvästi kun siirryttiin 60 °C:sta 90 °C:een. Partikkelikoon voidaan olettaa laskevan, mitä lähemmäs sammutuksessa siirytään veden kiehumispistettä. Tämä oli odotettavissa, sillä lämpötilan kasvussa kappa- leiden suurempi liike-energia mahdollistaa useampia partikkeleiden välisiä törmäyksiä ja pienempiä mahdollisuuksia muodostaa agglomeraatteja. Kalkkimaidon jäähtyessä agglomeroituminen puolestaan alkaa välittömäs- ti, mikä havaittiin taulukoista 2 ja 4.

Ultraäänihajotus- ja sammutuslämpötilakoetta voidaan pitää luotettavana, sillä kokeen tulokset vahvistettiin kahdella menetelmällä. Molemmat me- netelmät antoivat keskenään samankaltaiset tulokset, jotka ovat lisäksi loogisia ja ennakko-odotusten mukaisia.

12.2 Dispergointiainekoe

Esikokeet

Dispergointiaineen lisäys laski partikkelikokoa, mikä kävi hyvin esille kuvi- osta 8. Dispergointiainetta suositellaan lisättäväksi väleillä 0,02 % - 1 % kiintoaineen massasta. Parhaat tulokset saatiin juuri tällä välillä. Kuviosta 8 voitiin huomata, että 2 %:n määrä dispergointiainetta antoi pienemmän partikkelikoon kuin 5 %. Ylimäärä dispergointiainetta oli siis oletettavasti luonut sidoksia kalsiumhydroksidipartikkeleiden välille, mikä näkyi suu- rempana keskipartikkelikokona. Kasvattamalla dispergointiaineen määrää 2 %:sta ei voida kuvioista 8 ja 9 perusteella siis alentaa partikkelikokoa. Päinvastoin, 2 %:n määrää voidaan pitää jopa liian suurena. Kuviosta 9 nähdään, että ultraäänikäsittelyn pituuden ollessa välillä 5 min – 10 min, näyte, jossa ei ollut lainkaan dispergointiainetta, antoi pienimmän partik- kelikoon.

Dispergointiainekokeen toisessa osassa tutkittiin dispergointiaineen vaiku- tusta lisäämällä ainetta tällä kertaa aiempaa pienemmät määrät: 0,2 %, 0,5 % ja 0,7 % kuluneen kalsiumhydroksidin määrästä. Kuviosta 10 havai- taan, että 0,5 %:n lisäyksellä saatiin pienimmät tulokset. Tämä tulos tukee jo aiemmin tehtyä johtopäätöstä siitä, että dispergointiaineen ylimäärän li-

sääminen ei laske partikkelikokoa vaan tietyssä pisteessä alkaa kasvattaa sitä. Tämän perusteella myös koesarjaan valittiin lisättävän dispergointiaineen määräksi 0,5 % kiintoaineen määrästä.

Dispergointiainekoetta voidaan pitää melko luotettavana. Kokeen tulokset vastasivat melko hyvin kirjallisuustietoja sopivan lisättävän aineen määrästä. Kokeen luotettavuuden tunnetta vähentää se, että kuvioista 9 ja 10 huomataan, että ennen ultraäänikäsittelyä lisätyn dispergointiaineen määrän vaikutus oli vastakkainen kuin ultraäänikäsittelyn jälkeen, mikä saa aikaan kuvaajien leikkaamisen ja risteilevän ulkonäön. Dispergointiaine vähentää partikkeleiden kykyä agglomeroitua, joten toisistaan poikkeavien dispergointiainelisäysten olisi pitänyt vaikuttaa näytteisiin samassa suhteessa riippumatta ultraäänihajotuksen pituudesta. Luotettavuutta kokeeseen olisi voinut lisätä useammat toistot ja ennen kaikkea toisen rinnakkaisen partikkelimitausmenetelmän käyttäminen. Dispergointiaineen lisääminen on kokeena erittäin herkkä, kuten ultraäänihajotus- ja lämpötilakokeissa havaittiin. Lisättävä määrä välillä 0,2 % - 1 % kiintoaineen massasta on erittäin pieni, mikä lisäsi mittausten keskinäistä epätarkkuutta. Sammutus tehtiin muutaman litran astiassa suhteellisen pieneen määrään kalkkia. Mittauksessa pyrittiin mahdollisimman suureen tarkkuuteen lasquemalla verrannon avulla lisättävä dispergointiaineen määrä pisaroina. Tästä huolimatta absoluuttista tarkkuutta oli hyvin vaikea saavuttaa.

12.3 Koesarja kalkkimaidolle

Ensimmäinen koesarja jouduttiin toistamaan, koska Lappeenrantaan lähetetyt mittaukset (BET ja Coulter) eivät antaneet lineaarisia tuloksia. Kuvaajien 14 ja 15 perusteella näyttäisi, että 60 °C:n ja 75 °C:n näytteet olisivat menneet keskenään sekaisin jossain vaiheessa näytteiden valmistamisen, kuivatuksen, lähettämisen tai analysoinnin aikana. Koska asiasta ei voitu olla varmoja, koesarja päätettiin uusiksi. Ensimmäinen koesarja ei kuitenkaan ollut turha, sillä se osoitti etenkin sentrifugoinnin ja sedigrafianalyysin tuottavan hyvin lineaarisia kuvaajia sammutuslämpötilan muuttumisen suhteen.

Toisen koesarjan perusteella korrelaatio voitiin muodostaa kaikkien ko-
keessa mukana olleiden partikkelimittausmenetelmien ja BET-analyysin
välille. Menetelmien kesken voidaan kuitenkin nähdä merkittäviä eroja.

12.3.1 PAMAS

Parhaan korrelaation koesarjassa antoi PAMAS-laitteisto, jonka korrelaatiokerroin BET-mittauksen kanssa oli 0,9921. PAMAS-laitteistoa ei kuitenkaan silti voida pitää parhaimpana mittausmenetelmänä. Kiinnostavaa on, että PAMAS antaa moninkertaisesti suurempia arvoja tilavuuden suhteen, kuin vastaavat partikkelimittausmenetelmät esimerkiksi sedigrafia. Koska mittava aine oli sama, aineiden tiheydet olivat myös samat. Samassa tiheydessä partikkelikokojen massan suhteen ja tilavuuden suhteen tulisi olla samat kaavan $m = \rho V$ mukaisesti. Taulukoista 9 ja 10 nähdään, että PAMAS antoi kuitenkin jopa kuusinkertaisia arvoja sedigrafiaan nähden. Tarkasti ei voida sanoa, mistä tämä johtuu. Erääksi teoriaksi voidaan esittää se, että PAMAS-laitteistolla analysoitavan näytteen sakeus on huomattavasti pienempi kuin sedigrafissa. Mitattavia partikkeleita saa näytteessä olla enintään 500 000 kappaletta, mikä on hyvin pieni määrä ottaen huomioon partikkeleiden pienen koon. Analysoitava näyte on näin ollen läpinäkyvä, vaikka näyte lähtötilanteessa muistuttaa juoksevan kerman kaltaista suspensiota. Näin ollen näytteen mukana kulkevat suuret partikkelit näyttelevät prosentuaalisesti selvästi merkittävämpää roolia kuin sakeassa näytteessä. Tämä osaltaan voisi nostaa partikkelikokoa.

Tämän tutkimuksen tarkoitus oli kuitenkin muodostaa korrelaatio BET-mittauksen kanssa, eikä ensisijaisesti saada mahdollisimman oikeellista partikkelikokoa suoraan partikkelikomittauksesta. Vaikka korrelaatio olikin koesarjassa hyvä, PAMAS-mittauksen luotettavuus voidaan kyseenalaistaa aikaisempien mittausten ja käyttäjäkokemuksen perusteella. PAMAS-mittausten toistettavuus oli huono, ja menetelmä saattoi antaa rinnakkaisissa mittauksissa arvoja, jotka poikkesivat jopa kymmenien mikronien verran toisistaan. Tämän vuoksi PAMAS ei selvästikään ole luotettavin ja varmin vaihtoehto.

12.3.2 Sedigrafi

Sedigrafi voidaan suoritettujen kokeiden perusteella pitää kenties kaikkein luotettavimpana analyysimenetelmänä. Kokeet antoivat aina johdonmukaisia tuloksia niin sammutuslämpötilan kuin ultraäänihajotusajan muutosten suhteen. Menetelmän haittapuolena on ennen muuta analyysin hitaus. Jos mittauksessa halutaan tutkia näytettä laitteiston alarajalle $0,1 \mu\text{m}$ saakka, analyysi vie noin kahdeksan tuntia. On selvää, ettei tuotantolinjan yhteydessä ole mahdollista odottaa tämänkaltaisia aikoja. Toisaalta mittauksen alarajaa ei välttämättä tarvitse vetää näin pieniin arvoihin, sillä massajakauman suhteen hyvin pienen partikkelikoon osuus koko massajakaumasta on vähäinen, eikä suuresti vaikuta massajakauman arvoon. Laitteisto myös ilmoittaa prosessin aikana prosentteina, kuinka suuri osa partikkeleista on parhaillaan mitattavaa partikkelikokoa pienempää. Analyysin pituus voitaisiin myös sovittaa tämän tiedon mukaan. Näistä seikoista huolimatta sedigrafien käyttöä tulee aina rajoittamaan laskeutumisen hitaudesta johtuva analyysin pitkä kesto.

Kuviosta 22 voidaan havaita myös toinen sedigrafien heikkous tämän tutkimuksen kannalta: kuvaajan pisteet ovat melko lähellä toisiaan. Tästä ei ole haittaa, jos pisteet ovat absoluuttisesti kohdallaan. Toisaalta on selvää, että mittauksiin tulee epätarkkuutta monien eri tekijöiden vuoksi. Tällaisia tekijöitä ovat muun muassa erot näytteiden sakeuksissa, erot ultraäänihajotuksen pituudessa, näytteen mahdollisesta seisomisesta johtuva agglomeroituminen, työympäristön ja astioiden puhtaus ja inhimilliset tekijät. Näin ollen pienikin heitto toisiaan hyvin lähellä olevien pisteiden sijainnissa voi vaikuttaa jossain määrin korrelaatio-suoran kulmakertoimeen. Toisaalta hyvin kaukana toisistaan olevat pisteet antaisivat melko luotettavan suoran, vaikka pisteiden välillä olisi pientä heittoa.

12.3.3 Sentrifugi

Sentrifugin paras valtti vertailussa muihin analyysimenetelmiin on nopeus. Suurella kierrosnopeudella jo yhden minuutin käsittely sentrifugilla antaa luotettavia tuloksia. Sentrifugilaitteisto on myös hyvin yksinkertainen ja helppo käyttää.

Laitteiston huonona puolena on tulosten arvioinnin epävarmuus. Jos tarkasteltavana suurena pidetään nestepatsaan korkeuden suhdetta sentrifugoinnissa syntyneen kiintoainepatsaan korkeuteen, tulosten arviointi tapahtuu silmämääräisesti. Tämä lisää inhimillisen erehdyksen todennäköisyyttä. Hankaluutta määritykseen tuo myös se, että kiintoaine ei yleensä jakaudu sentrifugi-putken pohjalle tasaisesti vaan on kulmassa.

Silmämääräinen epätarkkuus voitaisiin ehkäistä määrittämällä partikkelikoon muutos mittaamalla sentrifugoinnin jälkeen nestepatsaan viskositeetti. Tässä työssä se ei ollut kuitenkaan mahdollista. Toisaalta viskositeetin määrittäminen useissa tapauksissa vie melko paljon aikaa, joten sentrifugoinnin valttina ollut nopeus menettäisi merkityksensä.

Kuviosta 23 havaitaan, että sentrifugin ja BET-mittauksen välisen regressiosuoran korrelaatiokerroin oli 0,7914. Tämä on huonoin kaikista korrelaatiokertoimista. Käyttäjäkokemuksen perusteella tunne on kuitenkin sellainen, että toistamalla kokeen useammin, korrelaatio voitaisiin saada kohdalleen. Sentrifugia voidaan pitää varteenotettavana vaihtoehtona tutkittaessa korrelaatiota BET-analyysin kanssa.

12.3.4 Coulter LS

Coulter LS tuntuu olevan erinomainen menetelmä partikkelikoon määrittämiseksi. Kuten taulukoista 9 ja 10 nähdään, Coulter antoi pienemmät arvot kuin PAMAS tai sedigrafi. Se, että tulokset ovat muita lähempänä todellisuutta, luo vaikutelman luotettavasta analyysistä. Tässä työssä Coulter-analyysit suoritettiin lähettämällä näytteet Lappeenrannan teknilliseen yliopistoon, joten käyttäjäkokemus menetelmästä jäi puuttumaan. Coulter LS on kuitenkin yleisen tiedon mukaan nopea ja suhteellisen

helppo analyysimenetelmä. Lisäksi se on varmasti nykyaikaisin analyysimenetelmä tässä tutkimuksessa mukana olleista menetelmistä.

Kuviosta 21 näkyy, että erona sedigrafiin regressiosuoran pisteet ovat kauempana toisistaan, mikä lisää luotettavuutta. Jos rahapoliittisia tekijöitä ei oteta huomioon, Coulter LS -menetelmästä on vaikea löytää haittapuolia, joten laitteistoa voidaan pitää hyvin varteenotettavana ja jopa parhaana vaihtoehtona, kun etsitään korrelaatiota BET-mittauksen kanssa.

12.4 PCC:n valmistus

Sedigrafi antoi valmistetun PCC:n partikkelikooksi 2,14 μm 60 °C:n mittauksen osalta ja 2,27 μm 90 °C:n mittauksessa. Sedigrafin tuloksia voidaan aiemmin johtopäätöksissä mainittujen syiden perusteella pitää oikeellisempina kuin PAMASin antamia tuloksia. Mittauksissa kiinnostavaa on se, että sedigrafi-mittauksissa partikkelikoko ei laskenut, vaan nousi hieman, kun sammutuslämpötilaa nostettiin. PAMAS-mittaus antoi puolestaan erilaiset tulokset.

Partikkelikoon kasvulle voidaan nähdä muutamia syitä, joista merkittävimpänä on itse PCC:n valmistusprosessi. Tässä prosessissa kalsiumkarbonaatin pH on tärkein reaktion etenemistä kuvaava muuttuja. Prosessissa tavoiteltiin noin pH:ta 8, jolloin emäksinen kalsiumhydroksidi olisi riittävästi reagoinut hiilidioksidin kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia. Liian alhainen pH puolestaan johtaisi partikkeleiden liukenemiseen, mikä luonnollisesti vääristäisi partikkelikokoanalyysin tulosta. Prosessilaitteistossa ei ollut mahdollisuutta jatkuvaan pH:n mittaukseen prosessin aikana, joten sopiva analyysiaika piti arvioida itse. Analyysin jälkeen pH voitiin mitata manuaalisesti pH-mittarilla. Näin ollen oli hyvin vaikea päästä keskenään samaan loppuhappamuuteen eri mittausten välillä. Tällä pH-erolla voidaan olettaa olevan huomattavasti merkittävämpi osuus partikkelikojakauman muodostumisessa kuin alkuperäisen kalkkimaidon sammutuslämpötilalla.

Tämän lisäksi näytteiden seisominen ja jäähtyminen vaikuttivat jossain määrin partikkelikokoon. Näin ollen valmistetun PCC:n tarkkaa partikkelikokoa oli mahdoton määrittää ja tutkimus antoi ennemminkin suuntaa antavan tuloksen. Saatu tulos noin kaksi mikrometriä oli kuitenkin luvussa 2 mainitun kirjallisuustiedon mukainen.

12.5 SEM-kuvat

SEM-kuvien perusteella voidaan sanoa, millainen tutkitun kalkkimaidon todellinen partikkelikoko oli. Kuvioin 26 – 28 perusteella primääripartikkelin koko näyttäisi olevan noin 50 – 300 nm. Primääripartikkeleiden muodostamien agglomeraattien todellinen koko puolestaan näyttäisi olevan 3 – 6 μm . Partikkelikokomittauksessa laitteisto käsittelee agglomeraatteja yksittäisinä partikkeleina, eikä ota huomioon, minkä kokoisia ovat primääripartikkelit, joista agglomeraatit muodotuvat. Tässä tutkimuksessa päästiin sedigrafilla parhaillaan partikkelikokoon 1,96 μm (taulukko 6). Näin ollen elektronimikroskooppikuvaukseen lähteneiden näytteiden partikkelit olivat kuvien perusteella kuvaushetkellä agglomeroituneempia, sillä agglomeraattien koko oli suurempi. Tämä on luonnollista, sillä näytteet jäähtyivät ja seisoivat ilman sekoitusta kuljetuksen aikana, mikä edistää agglomeroitumista. Primääripartikkelikokoon voidaan olettaa kuitenkin pysyneen samana.

On kiinnostavaa huomata, että agglomeraattien koko näyttäisi myös kuvien 12 – 14 perusteella pienenevän sammutuslämpötilan noustessa. Kuvassa 14 oleva yksittäinen agglomeraatti on selvästi pienempi kuin kuvissa 12 tai 13. Tämä partikkelikokoon ja sammutuslämpötilan välinen riippuvuus todettiin luvussa 7. Vaikka näytteet pääsivätkin lähetyksen aikana agglomeroitumaan, partikkelikokojen välinen suhde eri sammutuslämpötilojen välillä vaikuttaisi pysyneen samansuuntaisena. Vaikka elektronimikroskooppikuvat antavatkin tarkan kuvan partikkelin rakenteesta, ne eivät kuitenkaan välttämättä kuitenkaan kerro absoluuttista totuutta koko näytteen luonteesta. On muistettava, että kuvat 12 – 14 on otettu hyvin pieneltä alueelta, jolloin vain kuvaussäteeseen alle jäävä kohta analysoidaan. Näin ollen tuloksissa voi olla keskenään eroa riippuen valittavasta kuvauskoh-

dasta. Tämän tekijän vaikutusta pyritään yleensä estämään ottamalla useita kuvia ja vertailemalla kuvia keskenään.

13 Johtopäätökset

Esikokeiden perusteella ultraäänihajotuksella, dispergointiaineen käytöllä ja sammutuslämpötilalla on vaikutusta partikkelikokoon. Ultraäänihajotuksen suhteen viiden minuutin käsittelyä voidaan pitää riittävänä. Hajotuksen jatkaminen viiden minuutin jälkeen ei enää merkittävästi pienentänyt partikkelikokoa. Sammutuslämpötilan nostaminen laskee partikkelikokoa, kuten kuvioita 5 - 7 havaitaan. Lähempänä veden kiehumispistettä sammutus tuottaa pienempiä partikkeleita kuin matalammissa sammutuslämpötiloissa. Myös dispergointiaineen sopiva käyttö pienensi partikkelikokoa. Dispergointiaineen vaikutus ei kuitenkaan ollut yhtä suoraviivainen kuin sammutuslämpötilan tai ultraäänihajotuksen vaikutus. Sopivaksi dispergointiaineen määräksi voitiin kuitenkin melko luotettavasti päätellä noin 0,5 % sammutuksessa kuluneen kiintoaineen massasta.

Koesarja opetti monia asioita, joita partikkelikoonmittausmenetelmien valinnassa tulee ottaa huomioon. Mittausten toistettavuus nousi merkittävästi rooliin. Laitteistojen välillä oli havaittavissa selviä eroja siinä, miten luotettavina tuloksia voitiin pitää. Erityisesti sedigraf tuntui menetelmänä luotettavalta. Kun olosuhteita muutettiin, sedigraf reagoi niihin. Toisaalta rinnakkaisissa mittauksissa sedigrafin arvot eivät huojuneet. Myös Coulter LS -laitteisto antoi luotettavan kuvan. Toisaalta PAMAS-laitteisto saattoi antaa rinnakkaisissa mittauksissa selvästi toisistaan poikkeavia arvoja. Vaikka korrelaatio voitiinkin muodostaa kaikkien partikkelikoonmittausmenetelmien ja BET-analyysin välille, menetelmät eivät olleet keskenään yhtä hyviä. Myös analyysien nopeuksissa oli merkittäviä eroja. Siinä, missä sedigraf vei analyysissä jopa kymmeniä minuutteja, sentrifugilla päästiin lopputulokseen jo yhdessä minuutissa. Analyysin nopeudella voi laitevalinnassa olla merkittävä rooli, jos tuloksia vaaditaan nopeasti.

Kuvat

- Kuva 1. Partikkelin muototekijä, s.8
- Kuva 2. PCC-partikkeleiden eri muotoja, s. 8
- Kuva 3. Kalsiumkarbonaattimolekyylä, s. 9
- Kuva 4. Kalkkikierto, s. 10
- Kuva 5. Kalsiumhydroksidin muodostuminen veden ja kalsiumoksidin reaktiosta, s. 11
- Kuva 6. Coulter-Counter-menetelmä, s. 19
- Kuva 7. Sedigrifi-laitteisto, s. 20
- Kuva 8. Sentrifugi-laitteistoja, s.21
- Kuva 9. PAMAS-laitteisto, s. 22
- Kuva 10. Elektronimikroskoopin toiminta, s. 24
- Kuva 11. MARK-laitteisto, s. 43
- Kuva 12. Elektronimikroskooppikuva – kalkkimaito 60 °C
- Kuva 13. Elektronimikroskooppikuva – kalkkimaito 75 °C
- Kuva 14. Elektronimikroskooppikuva – kalkkimaito 90 °C

Kuviot

- Kuvio 1. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon kappalemäärän suhteen lämpötilassa 60 °C, s. 27
- Kuvio 2. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon ominaispinta-alan suhteen lämpötilassa 60 °C, s. 28
- Kuvio 3. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon kappalemäärän suhteen lämpötilassa 90 °C, s. 29
- Kuvio 4. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon ominaispinta-alan suhteen lämpötilassa 90 °C, s. 30
- Kuvio 5. Lämpötilan vaikutus keskimääräiseen partikkelikokoon kappalemäärän suhteen, s. 30
- Kuvio 6. Lämpötilan vaikutus keskimääräiseen partikkelikokoon ominaispinta-alan suhteen, s. 31
- Kuvio 7. Ultraäänihajotuksen pituuden vaikutus partikkelikokoon massa-jakauman suhteen sammutuslämpötiloissa 60 °C ja 90 °C, s. 32
- Kuvio 8. Dispergointiaineen määrän vaikutus keskimääräiseen partikkelikokoon kappalemäärän suhteen, s. 33
- Kuvio 9. Dispergointiaineen määrän vaikutus keskimääräiseen partikkelikokoon ominaispinta-alan suhteen, s. 34
- Kuvio 10. Dispergointiaineen vaikutus partikkelikokoon tilavuuden suhteen, s. 35
- Kuvio 11. PAMAS. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon, s. 36
- Kuvio 12. Sedigrifi. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon, s. 36
- Kuvio 13. Sentrifugi. Sammutuslämpötilan vaikutus sakan korkeuden ja nestepatsaan korkeuden suhteeseen, s. 37
- Kuvio 14. Coulter LS. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon, s. 37
- Kuvio 15. BET. Sammutuslämpötilan vaikutus ominaispinta-alaan, s. 38
- Kuvio 16. BET. Sammutuslämpötilan vaikutus ominaispinta-alaan, s. 39

- Kuvio 17. Coulter LS. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon, s. 39
- Kuvio 18. Sedigrafi. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon, s. 40
- Kuvio 19. Sentrifugi. Sammutuslämpötilan vaikutus sakan korkeuden ja nestepatsaan korkeuden suhteeseen, s. 40
- Kuvio 20. PAMAS. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon, s. 41
- Kuvio 21. Korrelaatio BET- ja Coulter LS –analyysien välillä, s. 41
- Kuvio 22. Korrelaatio BET- ja sedigrafi –analyysien välillä, s. 42
- Kuvio 23. Korrelaatio BET- ja sentrifugi –analyysien välillä, s. 42
- Kuvio 24. Korrelaatio BET- ja PAMAS–analyysien välillä, s. 42

Taulukot

- Taulukko 1. Kalkkimaitoja eri kiintoainepitoisuuksissa. s. 13
- Taulukko 2. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon sammutuslämpötilassa 60 °C, s. 26
- Taulukko 3. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon sammutuslämpötilassa 60 °C, s. 27
- Taulukko 4. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon sammutuslämpötilassa 90 °C, s. 28
- Taulukko 5. Ultraäänihajotuksen vaikutus partikkelikokoon sammutuslämpötilassa 90 °C, s. 29
- Taulukko 6. Ultraäänihajotuksen pituuden vaikutus partikkelikokoon massajakauman suhteen, s. 31
- Taulukko 7. Dispergointiaineen määrän vaikutus partikkelikokoon, s. 33
- Taulukko 8. Dispergointiaineen määrän ja ultraäänihajotuksen pituuden vaikutus partikkelikokoon tilavuuden suhteen, s. 34
- Taulukko 9. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon eri mittausmenetelmillä, s. 36
- Taulukko 10. Sammutuslämpötilan vaikutus partikkelikokoon eri mittausmenetelmillä, s. 38
- Taulukko 11. Kalsiumkarbonaatin partikkelikoot sammutuslämpötilassa 60 °C ja 90 °C, s. 43

Lähteet

Allen, T.1974. 1) Particle size measurement. Lontoo: Chapman and Hall Ltd.

Allen, T.1981. 2) Particle size measurement. Lontoo: Spottiswoode Ballantyne Ltd.

Anon., BET Surface Area Pore Size Distribution Analysis, saatavissa: <http://www.beckmancoulter.com/>, luettu 15.11.2011.

Atkins. 2001. The Elements of Physical Chemistry. New York: Oxford University Press.

Beckman Coulter Inc. a
<https://www.beckmancoulter.com/wsrportal/bibliography?docname=BR-9809B.pdf>. Luettu 15.11.2012.

Beckman Coulter Inc. b
<https://www.beckmancoulter.com/wsrportal/wsr/industrial/particle-technologies/coulter-principle/index.htm>

Beddow, J. K. 1985. Particulate Characterization in Technology. Boca Raton, Florida: CRC Press.

Boynton, Robert S. 1980. Chemistry and Technology of Lime and Limestone. (New York, Chichester, Brisbane, Toronto): John Wiley & sons, Inc.

Chemeurope.
<http://www.chemeurope.com/en/whitepapers/61205/measuring-particle-size-using-modern-laser-diffraction-techniques.html>. Luettu 15.10.2011.

Goodhew P.J. & Humphreys F.J. 1988. *Electron Microscopy and Analysis*, 2nd ed. London: Taylor & Francis.

Hassibi, M., 1999. An Overview of lime slaking and factors that affect the process, *3rd International Sorbalit Symposium*, November 3-5, New Orleans, 2-20.

Hägglom-Ahnger. 2000. Paperin ja kartongin valmistus. Opetushallitus.

Impola ym. 2000. Pigment coating and Surface particle Sizing of Paper. Helsinki: Fapet Oy.

Impola,Olavi, Director of technology. Wetend technologies Ltd. 2011-2012. Suullinen neuvonanto.

Kallioinen, M., Pyyhkäiselektronimikroskooppi (SEM), MemPo, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, saatavissa: <http://www.lut.fi/fi/technology/lutchemical/research/groups/Documents/SEM.pdf>, luettu 15.11.2011.

Linnala, M. 2008. .Opinnäytetyö (LUT): [Characterisation of pigment particles by scanning electron microscope and image analysis programs](#) ,

Specialty Minerals Inc. <http://www.specialtyminerals.com/specialty-applications/specialty-markets-for-minerals/food-fortification/useful-information-for-formulators/pcc-particle-shapes-functions/>. Luettu 12.1.2012.

Stanco Projects Ltd. Esite. Luettu 20.10.2012.

Markovic ym. Ultrasonic de-agglomeration of barium titanate powder.. Ultrasonics Sonochemistry , Volume 15, Issue 1, January 2008, Pages 16–20. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417707001113>. Luettu 08.11.2011

<http://www.monzipal.net/Bioseparation/Contents/Centrifugation%20Chapter.pdf>. Luettu 12.3.2012.

Niiranen, Esko. PAMAS. 2012. Kirjallinen neuvonanto.

Micromeritics Instruments corp. http://www.particletesting.com/docs/primer_particle_sizing_laser.pdf. Luettu 15.10.2011.

Tuunila, R. LUT 1988. Diplomityö: Laserpohjaisella partikkelikokoanalyysaattorilla määritettyjen partikkelikokojakaumien ja Blaine-menetelmällä mitattujen ominaispinta-alojen välinen riippuvuus,

UCL Department of Geography.
Physical Geography Laboratory http://www.geog.ucl.ac.uk/about-the-department/support-services/laboratory/files/sedigraph_sop.pdf
Luettu 16.11.2011

http://bitti.saimia.fi/doc/know/pulp9/suomi/pulping/causticizing/0_general/frame.htm?zoom_highlightsub=kalsiumkarbonaa. Luettu 12.3.2012

Wolter, A. 2006. Hydration kinetics of quicklime, *11th International Lime Association congress*, Clausthal University of Technology, Saksa,.

BET-mittaukset

Liite 1

Kalkkimaitonäytteiden analysointi

BET surface area mittausparametrit:

INSTRUMENT: Gemini

SAMPLE MASS: 0,4-0,5 g

Adsorptive N₂

Ominaispinta-alat:

Näyte	mittaus 1	mittaus 2	m ² /g
Kalkkimaito 60C	21.3679	21.1125	21.2
Kalkkimaito 75C	19.9229	19.6273	19.8
Kalkkimaito 90C	24.1201	24.2653	24.2

Ominaispinta-alat (rinnakkainen mittaus):

Näyte	mittaus 1	mittaus 2	m ² /g
Kalkkimaito 60C	20.1953	19.9748	20.1
Kalkkimaito 75C	21.0779	21.1407	21.1
Kalkkimaito 90C	22.9372	22.9803	23.0

Coulter LS -mittaukset

Liite 2

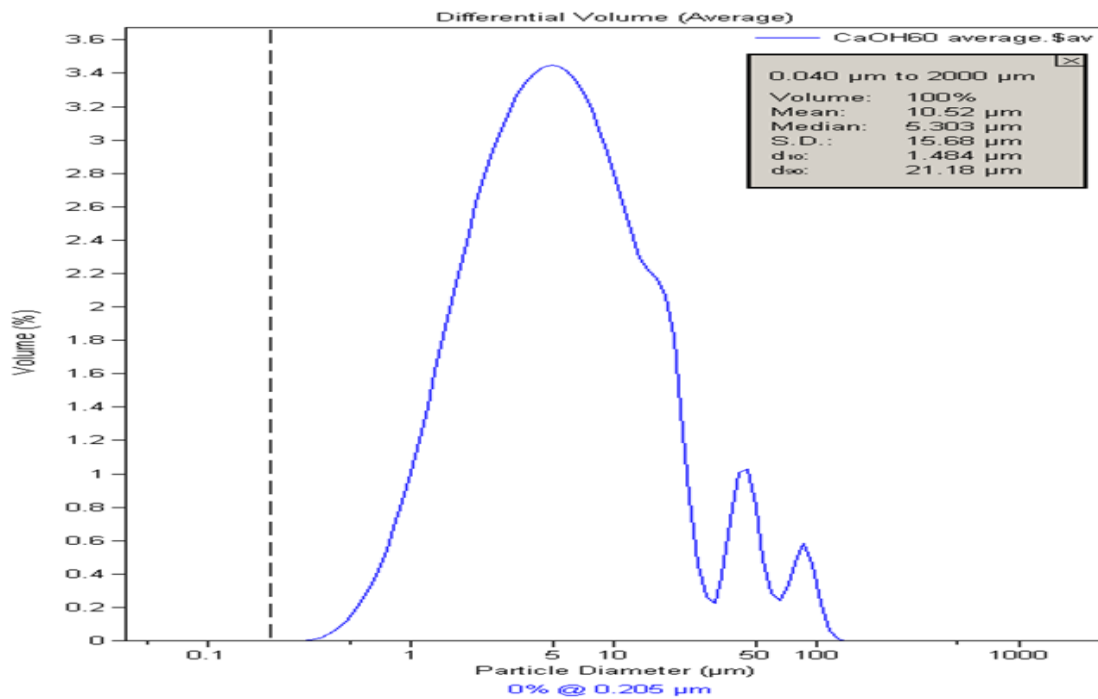
Partikkelikokojakauma - mittausparametrit:

INSTRUMENT: Coulter LS 13320 ULM modulilla

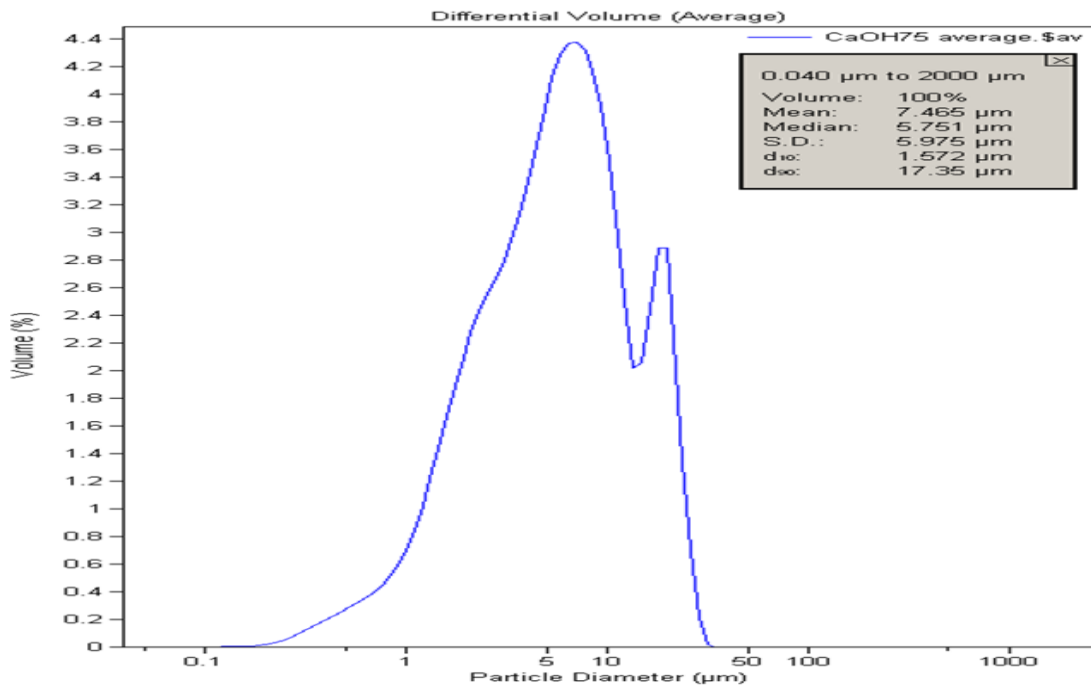
MITTAUS: 9 mittausta, mittausaika 60 s, näytteet mitattu etanolissa, pumpun nopeus 70, laskentamalli Fraunhofer

- Näytteet kiersivät modulissa ja partikkelikooksi otettiin tasoittuneiden peräkkäisten mittausten keskiarvo.

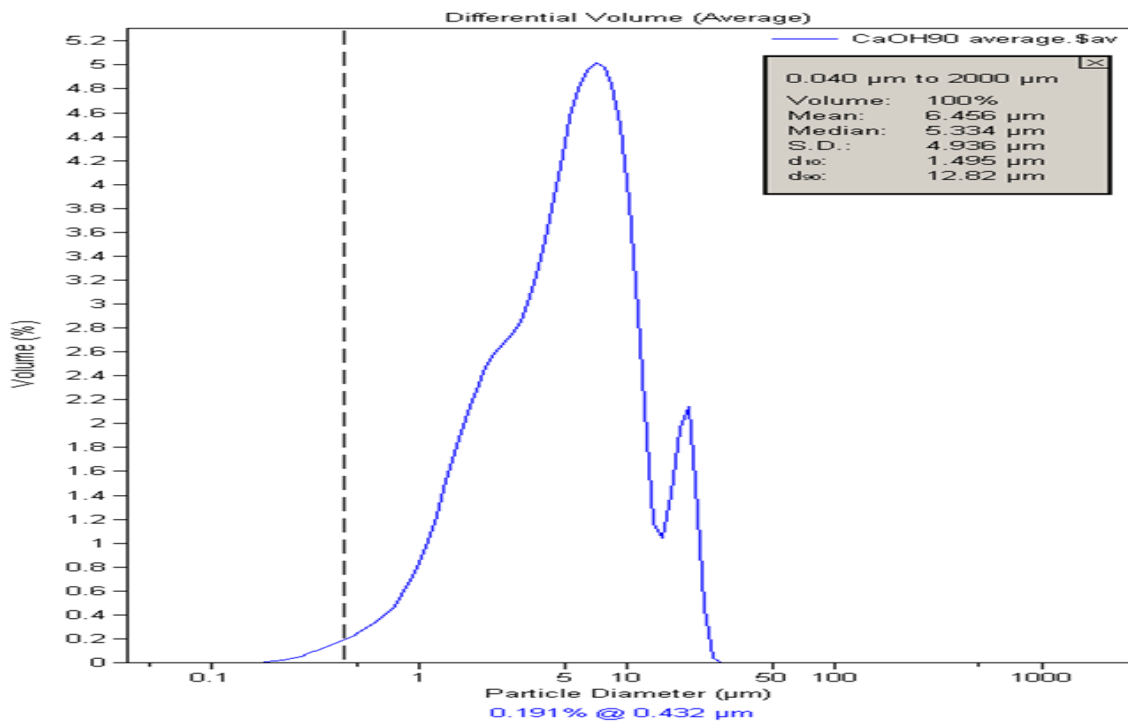
Ca(OH)₂, Sammutuslämpötila 60°C



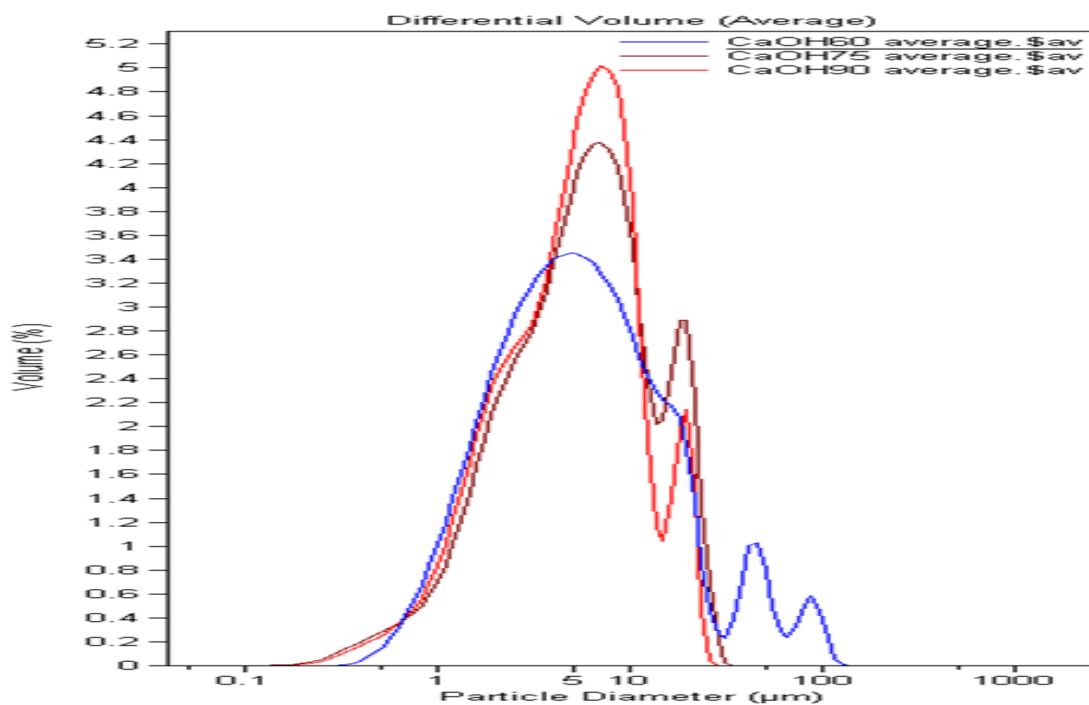
Ca(OH)₂, Sammutuslämpötila 75°C




Ca(OH)₂, Sammutuslämpötila 90°C



Ca(OH)₂, Sammutuslämpötilat 60, 75, 90°C



Näyte	Keskimääräinen partikkelikoko, µm
Kalkkimaito 60C	10.52
Kalkkimaito 75C	7.465
Kalkkimaito 90C	6.456

		ASD - Hiukkaskokojakauma-analyysi				21.11.2011					
Mittaustiedosto	:	C:\PAMAS\ASD\LABRAT\JUHACA15.MES									
Näyttenimi	:	CaO15min									
Asiakas	:										
Näytteenotto paikka	:	labra									
Näytteenotto pvm	:	21.11.2011									
Mittaus pvm	:	21.11.2011									
Mittaaja	:	Kekäläinen Juha									
Laite	:	ID: PMT-2120 v1.1 S#: R04-402181									
Sensori	:										
Lisätiedot	:										
Tulostus	:	Mittaus 1									
Mittaustilavuus	:	20.0 ml									
Analyysitilavuus	:	20 ml									
Laimennuskerroin	:	-									
Keskiarvo	:	Kpl.[μm]	Pa.[μm]	Til.[μm]	Raekoko-p10%: 3.96 μm						
Moodi	:	2.98	8.86	29.97	Tasaisuus (U.C.): 5.146						
Mediaani	:	1.70	4.95	4.95	Solid conc.: 0.954 ppm						
	:	2.40	5.13	11.86							
Koko	Hiukkaset	Kpl. %	Kpl. %<	Kpl. %>	Pa. %	Pa. %<	Pa. %>	Til. %	Til. %<	Til. %>	
1.00 - 1.40 μm	32529	10.34	10.34	100.00	1.14	1.14	100.00	0.15	0.15	100.00	
1.40 - 2.00 μm	89256	28.38	38.72	89.66	6.27	7.41	98.86	1.20	1.36	99.85	
2.00 - 2.90 μm	79133	25.16	63.89	61.28	11.54	18.95	92.59	3.19	4.55	98.64	
2.90 - 4.10 μm	52488	16.69	80.57	36.11	15.63	34.58	81.05	6.17	10.72	95.45	
4.10 - 5.80 μm	42560	13.53	94.11	19.43	25.34	59.92	65.42	14.16	24.89	89.28	
5.80 - 8.30 μm	12715	4.04	98.15	5.89	15.36	75.28	40.08	12.22	37.11	75.11	
8.30 - 11.90 μm	4606	1.46	99.61	1.85	11.42	86.69	24.72	13.02	50.13	62.89	
11.90 - 16.90 μm	653	0.21	99.82	0.39	3.29	89.99	13.31	5.35	55.48	49.87	
16.90 - 24.00 μm	394	0.13	99.95	0.18	4.00	93.99	10.01	9.24	64.72	44.52	
24.00 - 34.20 μm	109	0.03	99.98	0.05	2.24	96.23	6.01	7.37	72.09	35.28	
34.20 - 48.70 μm	41	0.01	100.00	0.02	1.71	97.94	3.77	8.01	80.10	27.91	
48.70 - 69.30 μm	10	0.00	100.00	0.00	0.85	98.79	2.06	5.63	85.74	19.90	
69.30 - 98.70 μm	3	0.00	100.00	0.00	0.51	99.30	1.21	4.88	90.61	14.26	
98.70 - 140.50 μm	2	0.00	100.00	0.00	0.70	100.00	0.70	9.39	100.00	9.39	
140.50 - 200.00 μm	0	0.00	100.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	100.00	0.00	
> 200.00 μm	0	0.00	100.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	100.00	0.00	
Yhteensä kpl:	314499										



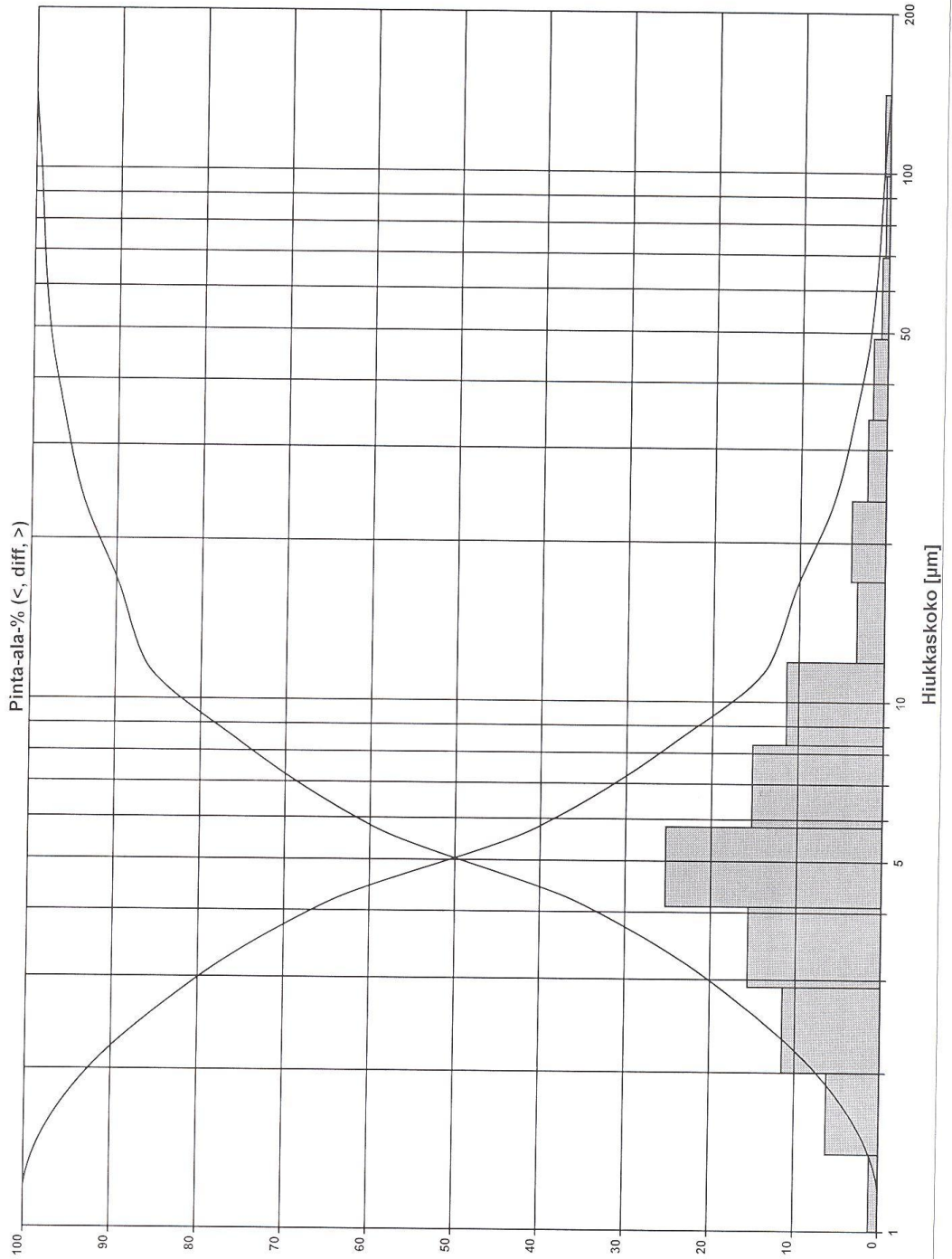
ASD - Hiukkaskokojakauma-analyysi

21.11.2011

15
min
1

Mittaustiedosto

: C:\PAMAS\ASD\LABRAT\JUHACA15.MES





ASD - Hiukkaskokojakauma-analyysi

21.11.2011

15 min
7

Mittaustiedosto : C:\PAMAS\ASD\LABRAT\JUHACA15.MES

