

Tampereen ammattikorkeakoulu
Paperitekniiikan koulutusohjelma
Taavetti Hämäläinen

Opinnäytetyö

Varaustilan ja zeta-potentiaalin mitta

Työn ohjaaja
Työn tilaaja
Tampere 06/2010

lehtori, TkL Päivi Viitaharju
TAMK

Tampereen ammattikorkeakoulu
Paperitekniikan koulutusohjelma

Tekijä	Taavetti Hämäläinen
Työn nimi	Varaustilan ja zeta-potentiaalin mittaus
Sivumäärä	42 sivua
Valmistumisaika	Kesäkuu 2010
Työn ohjaaja	lehtori, TkL Päivi Viitaharju
Työn tilaaja	TAMK

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyössä tutustuttiin Mütek PCD-04 TRAVEL -varaustilamittauslaitteeseen ja Mütek SZP-06 -zeta-potentiaalimittauslaitteeseen näytemittausten avulla. Lisäksi laitteisiin käännettiin käyttöohjeet suomeksi. Teoriaosuudessa perehdyttiin varaustilaan ja zeta-potentiaaliin, jotka ovat sähkökineettisiä ominaisuuksia, sekä kerrottiin niiden vaikutuksista paperiprosessiin. Tavoitteisiin kuului selvittää seitsemän eri kemikaalin vaikutukset mekaanisen ja kemiallisen paperimassan varaustilaan ja zeta-potentiaaliin. Tutkimuksessa käytettiin virtauspotentiaalimenetelmää varaustilan ja zeta-potentiaalin mittaukseen sekä varaustiheysmittauksessa polyelektrolyyttistä titrausmenetelmää.

Polyalumiinisilikaatti-kemikaalilla ei saavutettu koivusellunäytteessä kovinkaan suurta zeta-potentiaalin muutosta annosmäärää nostamalla toisin kuin muilla kemikaaleilla eli poly-DADMAC:lla, polyepiamiinilla, polyetyleni-imiinilla, polyakryyliamidilla, alunalla ja kationisella tärkkelyksellä. Kemikaalien avulla mäntyhiokenäytteiden zeta-potentiaaleissa ei ilmennyt suurta muutosta.

Heikoimmin koivusellunäytteessä kationisuuteen vaikutti polyalumiinisilikaatti-kemikaali, joka muista poiketen ei noussut aluksi anionisesta varauksesta kationisen varauksen puolelle. Tärkkelyksellä mäntyhiokkeen varaustila muuttui anionisesta kationiseksi. Muilla kemikaaleilla mäntyhiokkeen varaustilamuutos oli huomattavasti pienempi. Mittausten perusteella voidaan todeta varaustiheyden kationisuuden kasvavan kemikaalien vaikutuksesta koivusellunäytteissä huomattavasti enemmän kuin mäntyhiokenäytteissä. Koivusellunäytteissä kemikaalien annostelumäärä ei vaikuttanut merkittävästi. Mäntyhiokenäytteissä alunalla saavutettiin suurin anioninen varaustiheys.

Avainsanat varaustila, zeta-potentiaali

Writer	Taavetti Hämäläinen
Engineering thesis	Particle charge and zeta-potential measurements
Pages	42 pages
Graduation time	June 2010
Thesis supervisors	Päivi Viitaharju (Lic. Tech.)
Commissioning company	TAMK

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to test two new measuring machines; Mütek SZP-06 - zeta potential analyzer and Mütek PCD-04 TRAVEL -particle charge detector. In addition, the other goal of this thesis was to write the instruction manuals into Finnish. The theoretical part of the thesis considers the meaning of the particle charge and zeta potential, which are the qualities of the kinetic energy. It also deals with what kinds of effects particle charge and zeta potential have on the paper process.

The test measurements were done to find out how chemicals, which were poly-DADMAC, polyepiamine, polyethylenepolyamine, polyacrylamide, alum, polyaluminium silicate and cationic starch, affect the values of the zeta potential, particle charge and charge density. Two different kinds of paper pulps were used in the test measurements. One was mechanical pine pulp and the other was chemical birch pulp. The chemicals were added to the samples in the same proportion as in the paper mills. Streaming Potential and Streaming Current Methods were used to measure the values of the zeta potential and the particle charge. Polyelectrolyte titration method was used to measure the values of the charge density.

The results revealed that polyaluminium silicate chemical didn't make as huge impact on the zeta potential as other chemicals in the birchcellulose. When starch was added to the mechanical pine pulp, particle charge changed from anionic to cationic. Other chemicals didn't make as huge impact. The measurements revealed that the chemicals affected much more cationity in the mechanical pine pulp than in the birchcellulose. From the all used chemicals alum affected the most the anionic charge density in the mechanical pine pulp.

Sisällysluettelo

1 Johdanto	5
2 Varaus	6
2.1 Sähköisen kaksoiskerroksen varausjakauma.....	6
2.2 Varaustila	7
2.3 Zeta-potentiaali	7
3 Varaustila paperiprosessissa	9
3.1 Online-mittaus.....	9
3.2 Muutosten vaikutukset	10
3.3 Vaikutus paperiprosessiin	10
3.4 Merkitys ja hallinta	11
4 Varaustilaan vaikuttavia tekijöitä.....	13
4.1 Johtokyky, lämpötila ja aika	13
4.2 Eri aineiden vaikutukset varaustilaan.....	13
5 Kokeellisen osan tavoitteet	15
6 Laitteisto, massat ja kemikaalit	16
7 Näytteiden käsittely.....	19
8 Mittaukset.....	21
9 Tulokset.....	22
10 Johtopäätökset	28
Lähteet.....	29
Liitteet	30
Liite 1 Varaustilamittauslaitteen käyttöohje	31
Liite 2 Zetapotentialimittauslaitteen käyttöohje.....	34
Liite 3 Varaustilan ja varaustiheyden tulokset	37
Liite 4 Zeta-potentiaalilin tulokset	41

1 Johdanto

Työn tavoitteena oli Tampereen ammattikorkeakoulun paperilaboratorion zeta-potentiaali- ja varaustilamittarien sisäänajo. Työn teoriaosuudessa käydään läpi sähköisen kaksoiskerroksen varausjakauma, varaustila ja zeta-potentiaali. Opinnäytetyön teoriaosuudessa pääaiheena on varaustila paperiteollisuudessa: varaustilan online-mittaus, muutosten vaikutukset, merkitys ja hallinta paperiprosessissa, sekä varaustilaan vaikuttavat tekijät.

Kokeellisessa osiossa mitattiin paperimassanäytteiden zeta-potentiaalia, varaustilaa ja varaustiheyttä. Massanäytteinä käytettiin mekaanista ja kemiallista massaa. Näistä kahdesta massanäytteisiin lisättiin seitsemää eri kemikaalia mm. alunaa, tärkkelystä, retentioaineita ja erilaisia fiksatiiveja.

2 Varaus

Massasulppu koostuu vedestä ja kiinteistä partikkeleista eli hiukkasista, kuten puukuiduista, hienoaineesta, lisätyistä kemikaaleista sekä kolloidisista ja liuenneista aineista. Kun hiukkaset joutuvat kosketuksiin veden kanssa, niiden pinnoille syntyy varaus eli pintavarauus. Varauus on positiivisesti tai negatiivisesti varautunut sähköinen potentiaali, toisin sanoen kyseessä on sähköinen kaksoiskerros. Useammilla kiinteillä partikkeleilla on nestefaasissa negatiivinen eli anioninen varaus. Varsinkin liuenneen ja kolloidifaasin sisältämät haitalliset LK-aineet ovat suuresti anionisesti varautuneita. Ne voivat muodostaa haitallisia komplekseja kationisten kemikaalien kanssa. Näiden aineiden seurauksena myös paperimassan varaus on anioninen. (Häärä 2007, s.2; Häggblom-Ahnger & Komulainen 2005, 148.)

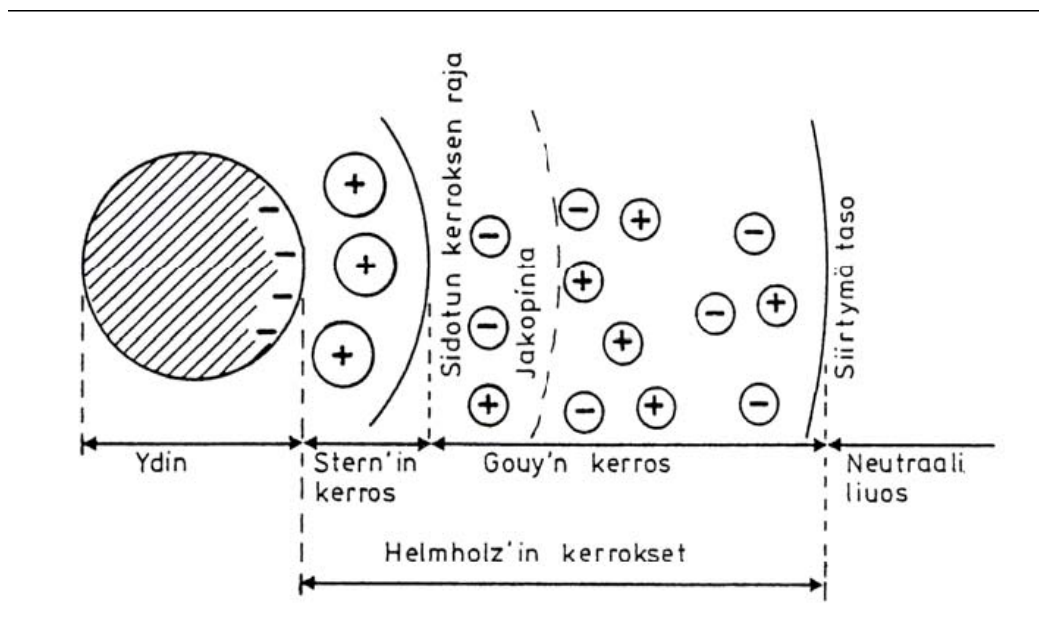
2.1 Sähköisen kaksoiskerroksen varausjakauma

Vedessä selluloosalle syntyy negatiivinen eli anioninen pintavarauus. Selluloosa sitoo itseensä vettä. Se on hyvin hygroskooppinen aine, joka adsorboi helposti vettä. (Sten 1998, 46.)

Sähköisesti varautunut selluloosapartikkelin pinta vetää puoleensa ioneja, jotka ovat vastakkaismerkkisesti varautuneita. Nämä muodostavat partikkelin pinnalle liikkumattoman ionikerroksen ja partikkelin mukana kulkevan ionikerroksen. Ionit pysyvät hiukkasten pinnalla sähköstaattisten voimien avulla. (Keski-Sipilä 2004, 14–15.)¹

Liikkumatonta kerrosta kutsutaan Sternin kerrokseksi. Sternin kerrosta ympäröi Gouyn kerros, jota kutsutaan myös diffuusikerrokseksi. Tämä diffuusikerros on vastaionikerros, jossa ionit pääsevät liikkumaan. Partikkelia ympäröivää sähköistä kaksoiskerrosta nimitetään Helmholtzin kaksoiskerrokseksi, jota ympäröi neutraaltilassa oleva nesteliuos. Sähköinen kaksoiskerros kuvaa sähköisen potentiaalin muuttumista partikkelin pinnan läheisyydessä, ja sillä on merkittävä vaikutus partikkelin pinnan ja liuottimen väliin ominaisuuksiin. Kaksoiskerrokseen liittyvää nimistöä ja varausjakaumaa on selvennetty seuraavassa kuviossa 1. (Keski-Sipilä 2004, 14–15.)¹

¹Alkuperäinen lähde: Berger, M. 1985. Flokkauksen Anatomia. Otaniemi, Teknillinen korkeakoulu.



Kuvio 1: Hiukkasen kaksoiskerroksen nimitystä ja varausjakaumat. (Keski-Sipilä 2004, 16.)

2.2 Varaustila

Varaustilalla tarkoitetaan massasulpun sähköisten varausten merkkiä ja suuruutta eli ionien määrää. Varaustila vaikuttaa massan partikkeleiden aktiivisuuteen sähköisten vuorovaikutusten avulla, koska erimerkkisesti varautuneet partikkelit vetävät toisiaan puoleensa, kun taas samanmerkkiset hylkivät toisiaan. Yksittäisten partikkeleiden varaustilat vaikuttavat koko massan varaustilaan niin, että niiden varaukset muodostavat massan kokonaisvarauksen. Yksittäisen partikkelin varaustila määrittyy partikkelin koon ja sen sisältämien sähkövarauksisten funktionaalisten ryhmien mukaan. (Viitanen 2008, 21–22.)²

2.3 Zeta-potentiaali

Zeta-potentiaali merkitsee paperimassan kiinteiden partikkeleiden pintojen varaustiloja. Zeta-potentiaali ei määritä paperimassan sisältämien kolloidisten ja liuenneiden ainei-

²Hägglom-Ahnger, Ulla – Komulainen Pekka, Kemiallinen metsäteollisuus 2, Paperin ja kartongin valmistus. 3.painos. Opetushallitus. Jyväskylä 2003. 290 s. Sezaki, Takao, Colloidal Behavior of Amphoteric Dry Strength Agents. Master of Science degree. North Carolina State University. Pulp and Paper Science. Raleigh 2006. 93 s.

den vaikutuksia. Partikkelin koko ei vaikuta zeta-potentiaaliin, koska se on vain partikkelin pinnan ominaisuus. Paperimassan zeta-potentiaali on aina negatiivinen, ja sen yksikkönä käytetään millivolttia (mV). Zeta-potentiaalin voimakkuuteen voidaan vaikuttaa lisäämällä näytteeseen kationista tai anionista polyelektrolyyttiä. Kationinen polyelektrolyytti vähentää paperimassan zeta-potentiaalin negatiivisuutta ja anioninen polyelektrolyytti kasvattaa. (Viitanen 2008, 22; Häggblom-Ahnger & Komulainen 2005, 148.)²

²Häggblom-Ahnger, Ulla – Komulainen Pekka, Kemiallinen metsäteollisuus 2, Paperin ja kartongin valmistus. 3.painos. Opetushallitus. Jyväskylä 2003. 290 s. Sezaki, Takao, Colloidal Behavior of Amphoteric Dry Strength Agents. Master of Science degree. North Carolina State University. Pulp and Paper Science. Raleigh 2006. 93 s.

3 Varaustila paperiprosessissa

Paperiteollisuuden tuotteille annetut laatuvaatimukset on tärkeää saavuttaa. Määränpään mittauksilla pystytään minimoimaan laadun vaihtelu, seuraamaan prosessin kulkua ja helpottamaan tarkoituksellisten prosessimuutosten hallintaa.

Varaustila ja zeta-potentiaali ovat paperimassan sähkökineettisiä ominaisuuksia, joiden hallinta on erittäin tärkeää paperikoneen määrässä päässä. Paperimassan varaustila ja zeta-potentiaali määrittelevät paperinmassan käyttäytymisen sähköisten voimien välisissä vuorovaikutuksissa. Paperiteollisuudessa varaustila ja zeta-potentiaalia mitataan paperilaboratoriossa ja online-mittareilla paperikoneen viiravedestä. (Viitanen 2008, 22.)²

3.1 Online-mittaus

Varaustilan on-line mittarilla pystytään paikantamaan paremmin häiriölähteen sijainti, minkä vuoksi ongelmien ratkaisu nopeutuu. Systemaattinen mittaaminen antaa luotettavuutta, toistettavuutta, tarkkuutta, nopeaa havaintoa prosessimuutoksiin ja reaaliaikaista tietoa prosessin tilasta. (Viitanen 2008, 22; Karuveha, Aki 2007, 4.)

Kun pystytään seuraamaan automaattisäätöjen mittauksia monitorilta, se on helpottanut myös muiden kemikaalien annostelua sekä varaustilavaihteluista johtuneet ajettavuusongelmat ovat hävinneet. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 152.)

²Hägglom-Ahnger, Ulla – Komulainen Pekka, Kemiallinen metsäteollisuus 2, Paperin ja kartongin valmistus. 3.painos. Opetushallitus. Jyväskylä 2003. 290 s. Sezaki, Takao, Colloidal Behavior of Amphoteric Dry Strength Agents. Master of Science degree. North Carolina State University. Pulp and Paper Science. Raleigh 2006. 93 s.

Merkittävimmät syyt mittaustulosten eroavaisuuksiin online- ja laboratoriolaitteiden välillä ovat (Karuveha 2007, 16):

- titrantin molekyylipaino
- näytteen käsittely; kuten suodatus
- mittauskennon pintojen puhtaus ja puhdistus
- titrausnopeus
- viive näytteenoton ja analyysin välillä
- toistettavuus.

3.2 Muutosten vaikutukset

Paperimassan varaustilan häiriöt voivat johtaa monenlaiseen prosessiongelmiaan. Liian suuri anioninen varaus voi aiheuttaa ongelmia paperin valmistuksessa, sillä esimerkiksi retention hallinta vaikeutuu viiraosalla. Yleensä liian suuri anioninen varaus pyritään neutraloimaan kemikaaleilla, joilla on voimakkaasti kationinen varaus tai joilla on pieni molekyylimassa ja suuri varaustiheys. Kationisten kemikaalien yliannostelun takia voi syntyä kuitu saostumia tai reikiä ja täpliä paperin pinnalle. Lisäksi yliannostelu voi aiheuttaa keskitelaongelmia, huonoa suodattuvuutta ja formaatiota; joskus retentioaine ei enää toimi anionisten kiinnityskohtien puuttumisen vuoksi. (Viitanen 2008, 21; Häggblom-Ahnger & Komulainen 2005, 152.)

3.3 Vaikutus paperiprosessiin

Varauksen ollessa lähellä nollaa tarrautuu paperiraina herkemmin kiinni telaan etenkin starteissa ja lajivaihdossa. Kuivatusviirat saattavat myös tukkeutua, mikä aiheuttaa ongelmia vedenpoistossa. Lisäksi voi ilmetä valkopihkaongelmia ja retention säätövaikeuksia. (Karuveha 2007, 18.)

Varauksen ollessa hyvin negatiivinen ilmenee huonoa retentiota, huonoa formaatiota, likaantumista ja liimauksen epäonnistumista. Huonon retention vuoksi myös retentioaineen kulutus nousee varsin korkeaksi. (Karuveha 2007, 18.)

Varauksen suuruuden vaihdellessa aiheutuu muutoksia retentiokemikaalin toimintaan eli retentioon. Retention vaihtelevuus huonontaa ajettavuutta ja aiheuttaa muutoksia paperin laadussa. Paperin laadun muutos aiheuttaa lujuuden ja tärkkelyksen vaikutuksen vaihtelua. Tämän vuoksi joudutaan yliannostelevaan tärkkelystä, jolla kasvatetaan mikrobitoimintaa ja myrkköjen käyttöä. (Karuveha 2007, 18.)

Virheellisen varaustason ja varauksen vaihtelun vuoksi ilmenee muun muassa saostumia, vaahtoa, retentio-ongelmia. Tämä vaikuttaa erityisesti ajettavuuteen ja laatuun. Heikosti anioninen järjestelmä, jossa varaustila pysyy tasaisena, olisi ihanteellinen. Pääasia kuitenkin on pyrkiä välttämään varaustilan vaihtelua anionisesta kationiseen ja päinvastoin. Sameus ja anionisuus viestivät usein yhtenevistä muutoksista prosessissa. (Karuveha 2007, 18.)

3.4 Merkitys ja hallinta

Paperiprosessissa on paljon hiukkasia, joilla on eri varaus, jotka vaikuttavat varaustilaan. Varaustilalla on suuri merkitys siihen, kuinka eri aineet ovat stabiloituja vesiliuoksessa. Näiden aineiden komponenttien keskinäisissä vuorovaikutuksissa varaustila on tärkeä parametri. Äkillinen varaustila muutos voi aiheuttaa hallitsemattomia ilmiöitä agglomeroitumisen tai flokkauksen muodossa sekä kemiallista stabiliteetin heikentymistä. (Häärä 2007, 5.)

Varaustilan säädön tehtäviin kuuluu reagoida märkäosalla tapahtuviin liuenneiden ja kolloidisten (voimakkaasti anionisia) aineiden pitoisuusvaihteluihin sekä säätää automaattisesti kemikaaliannostuksia, jotka vaikuttavat näihin suureisiin. Lisäksi varaustila säädön tarkoitus on stabiloida prosessi varmistaakseen paremman ajettavuuden ja lopputuotteen laadun. (Häggbloom-Ahnger & Komulainen 2005, 152; Häärä 2007, 5.)

Varaustilamittauksilla voidaan määrittää märänpään kemiasta johtuvien ongelmatilanteiden syyt. Varaustilamittauksilla pystytään myös ennustamaan koneen ajettavuus, ja ne määrittelevät hyvät ja huonot olosuhteet. Tämän lisäksi mittausten avulla pystytään tehostamaan apu-aineiden käyttöä ja optimoimaan lisäaineiden annostelupaikat ja kemikaaliannosmäärät. (Häärä 2007, 5.)

Varaustilamittaus ja varaustilamittarin säätö eivät yksinään anna hyvää lopputulosta, vaan varaustilamittaukset vaativat muita mittauksia ja dataa, lisäksi tarvitaan tietoa siitä, mitä mitataan. Olisi myös tärkeää olla aikaisempia mittaustuloksia ja -dataa, jotta pystyttäisiin vertailemalla niitä saavuttamaan parempi lopputulos. (Häärä 2007, 5.)

4 Varaustilaan vaikuttavia tekijöitä

Varaustilaan vaikuttavia tekijöitä ovat vastaioni-pitoisuus, pH, johtokyky, lämpötila ja aika. Negatiivisesti varautuneiden kuitujen ja häiriöaineiden anionisuus vähenee pH:n laskiessa. Anionisuuden vähentyessä dissosioituneiden funktionaalisten ryhmien lukumäärä laskee. Jos pH laskee alle 4:n, voi kaoliinin, bentoniitin ja talkin varaus muuttua anionisesta kationiseksi. Kun pH nousee, niin kationisuus vähenee. Tämä johtaa siihen, että primääriset, sekundääriset ja tertiääriset amiinit menettävät kationisuutta. (Häärä 2007, 5.)

4.1 Johtokyky, lämpötila ja aika

Paperiprosesseissa, joissa on korkea johtokyky, massojen ja lisäaineiden varausten vaikutus vähenee eli sähköinen kaksoiskerros ohenee. Hylkivä vuorovaikutus varauksellisten pintojen välillä laskee huomattavasti, koska polymeerien ketjujen konformaatio on riippuvainen varausten hylkimisvoimista. Korkea johtokyky voi vaikuttaa polymeeriketjuun siten, että se kiertyy kokoon. Tämä alentaa polymeeriketjun toimintakykyä. (Häärä 2007, 5.)

Lämpötila voi lisätä varauksellisten aineiden reaktion todennäköisyyttä, mutta lämpötila ei vaikuta suoraan massojen ja lisäaineiden varauksiin. Aika antaa suuremman mahdollisuuden, että massojen ja lisäaineiden varaukset reagoisivat keskenään. (Häärä 2007, 6.)

4.2 Eri aineiden vaikutukset varaustilaan

Paperin tai kartongin valmistusprosessissa eri aineet jakautuvat eri tavalla massan jakeisiin (liuennut ja kolloidinen, hienoaines ja kuidut). Varaustilaan voidaan vaikuttaa funktionaalisten lisäaineiden annostelulla ja häiriöaineiden hallinnalla, jotka auttavat optimoimaan tasapainon prosessitoiminnan ja paperin tai kartongin ominaisuuksien välillä. (Häärä 2007, 12–13.)

Paperimassan liuenneet ja kolloidiset hiukkaset sekä päällyste- ja tahmohiukkaset ovat anionisia häiriöaineita. Funktionaalisten kemikaalien (hydrofobiliimat, lujuuskemikaalit, optiset kirkasteet ja värit jne.) tavoitellaan reagoivan kuitujen ja hienoaineksen kanssa, eikä anionisten häiriöainesten kanssa. Retentioaineet flokkaavat kuituja ja hienoainesta mutta poistavat usein myös kolloideja. Fiksatiivit, dispergointiaineet, limantorjunta-aineet ja muut loput kemikaalit vaikuttavat varaustilaan liuenneessa ja kolloidisessa jakeessa. (Häärä 2007, 12–13.)

5 Kokeellisen osan tavoitteet

Kokeellisessa osassa vertailtiin eri prosessikemikaalien vaikutusta varaustilaan ja zeta-potentiaaliin. Prosessikemikaaleja pyrittiin annosteamaan samassa suhteessa näytema-
saan, kuin paperi- tai kartonkiteollisuudessa niitä käytetään. Tulosten avulla pystyttiin
vertailemaan eri lisäainekemikaalien vaikutuksia. Mittausten lisäksi tehtiin suomenkie-
liset käyttöohjeet Mutekin varaustila- ja zeta-potentiaalilaitteeseen.

6 Laitteisto, massat ja kemikaalit

Kokeissa käytettiin seuraavia laitteita:

- Mütek PCD-04 TRAVEL -varaustilamittauslaite
- Mütek SZP-06 -zeta-potentiaalimittauslaite

PCD-04 TRAVEL –varaustilamittauslaitteen (kuvio 2) toimintaperiaate perustuu virtauspotentiaalimittaukseen. Mittauslaitteella mitattaessa näyte sijoitetaan männällä varustettuun muoviseen mittausastiaan. Mittausastian ja männän väliin jää pieni rako, jossa van der Waalsin voimien vaikutuksesta kolloidiset molekyylit adsorboituvat mittausastian ja männän pintaan. (Keski-Sipilä 2004, 45–46.)³

Vesipohjaisen näytteen vastakkaisesti varautuneet ionit pysyvät liuoksessa vapaana. Männän kääntyily mitta-astiassa saa aikaan nestevirtauksen, joka ottaa mukaansa vapaat vastaionit ja erottaa ne adsorboituneesta näytteestä. Vastaionit indusoivat virran mittausastian elektrodeille. Elektrodeissa virta tasasuunnataan ja vahvistetaan. Syntynyttä virtaa kutsutaan virtauspotentiaaliksi. (Keski-Sipilä 2004, 45–46.)³

Näytteen varaustiheyden määrittäminen suoritetaan titrauksella, jossa käytetään vastakkaisesti varautunutta polyelektrolyyttiliuosta. Titrauksen avulla pystytään määrittämään nollavarauspiste. Kun nollavarauspiste on saavutettu, titraus lopetetaan ja titrausliuoksen kulutuksella voidaan laskea varaustiheys. (Keski-Sipilä 2004, 45–46.)³

³ Mütek Analytic 2000. Particle Charge Detector PCD 03 pH, Instruction Manual. Herrschring, Mütek Analytic GmbH. 29 s.



Kuvio 2. Mutek PCD-04 TRAVEL -varaustilamittauslaite

Mutek SZP-06 -zeta-potentiaalimittauslaitteen (kuvio 3) toimintaperiaate perustuu virtauspotentiaalimittaukseen, jossa mitataan kokonaispintavarausta elektrokineettisesti. Mittauslaitteella mitattaessa näyte imetään tyhjöpumpun avulla mittauskammioon, jossa kahden elektrodin välille syntyy potentiaaliero. (Häärä 2007, 7.)

Mittauskammiossa varatut hiukkaset pysyvät paikallaan ja nestefaasi liikkuu paineen alla. Kuidut ja hienoaines tekevät tulpan mittauskammion yläosaan. Tyhjöpumpun avulla paine saadaan vaihtelevaan, jolloin diffuusiokerroksen ionit saadaan nestefaasivirtauksen mukana liikkeeseen. Syntynyttä ionivirtausta kutsutaan virtauspotentiaaliksi, joka voidaan mitata elektrodeilla. Mittauslaite laskee virtauspotentiaalimittauksesta mittauksensa sähköisen virtauskyvyn, johtokyvyn ja paine-eron avulla. (Häärä 2007, 7.)



Kuvio 3. Mutek SZP-06 -zeta-potentiaalimittauslaite

Kokeissa mitattiin seuraavia massoja:

- koivusellu 100 % (kemiallinen massa)
- mäntyhioke 100 % (mekaaninen massa).

Kokeissa mitattiin seuraavia kemikaaleja:

- poly(dimetyylidiallyyli-ammoniumkloridi) = poly-DADMAC
- epikloorihydriini-dimetyyliamiini-kopolymeeri = polyepiamiini
- polyetyleenipolyamiini = polyetylenei-imiini
- polyakryyliamidi = PAM
- alumiinisulfaatti 14-hydraattia = aluna
- polyalumiinisilikaatti (kationinen silikaatti)
- tärkkelys (kationinen varaus).

7 Näytteiden käsittely

Kuivatettu koivusellu arkki oli kuiva-ainepitoisuudeltaan 97 %, joten se täytyi liuottaa 3 % koivusellumassaksi. Zeta-potentiaalimittauslaitteen toimintaperiaate vaati, että mitattavien näytteiden sähkönjohtavuus tulisi olla 100 $\mu\text{S}/\text{cm}:\text{n}$ ja 7 $\text{mS}/\text{cm}:\text{n}$ välillä. Koivusellumassan sähkönjohtavuus oli liian alhainen, joten koivusellunäytteisiin lisättiin neljä millilitraa 1-moolista KCl-liuosta, joka nosti näytteiden sähkönjohtavuuden riittävän korkealle.

Mäntyhiokemassa tuli paperilaboratorioon 10 % kuiva-ainepitoisuudessa. Tämä laimennettiin myös 3 % kuiva-ainepitoisuuteen. Mäntyhiokemassan sähkönjohtavuus oli riittävän korkea, joten sitä ei tarvinnut nostaa KCl-liuoksen avulla.

Koska kemikaaleja käytetään varsin pieniä määriä massaan verrattuna, kemikaalit täytyi laimentaa. Mittaukset suoritettiin 400 ml:n näyteliuoksella, siksi kemikaalit laimennettiin 0,05 % kuiva-ainepitoisuuteen, jotta niiden annosteleminen onnistui automaattipipetin avulla.

Esikäsitellyistä massoista ja kemikaaleista valmistettiin näytteitä mittauksia varten. Jokaisesta näytteestä tehtiin kolme koepistettä. Kemikaalien annostelumääriä nostettiin jokaista koepistettä varten. Annostelumäärät olivat verrannollisia tehtaissa käytettyihin annostuksiin. Alunaa ja tärkkelystä annosteltiin 2,5 kg:aa tonnia kohti koepisteessä 1, 5,0 kg:aa tonnia kohti koepisteessä 2 ja 10 kg tonnia kohti koepisteessä 3. Muut kemikaalit (polyalumiinisilikaatti, poly-DADMAC, polyepiamiini, polyetyleni-imiini, polyakryyliamidi) annosteltiin näytteisiin 0,5 kg:aa tonnia kohti koepisteessä 1, 1,0 kg:aa tonnia kohti koepisteessä 2 ja 2,0 kg:aa tonnia kohti koepisteessä 3. Taulukosta 1 nähdään mitattavat näytteet ja koepisteissä käytetyt kemikaalien ja kuivamassan annostelusuhteet.

Taulukko 1: Mitattavien massojen ja kemikaalien näytesyhdistelmät, sekä eri koepisteiden kemikaalin ja kuivan paperimassan annostelusuhteet.

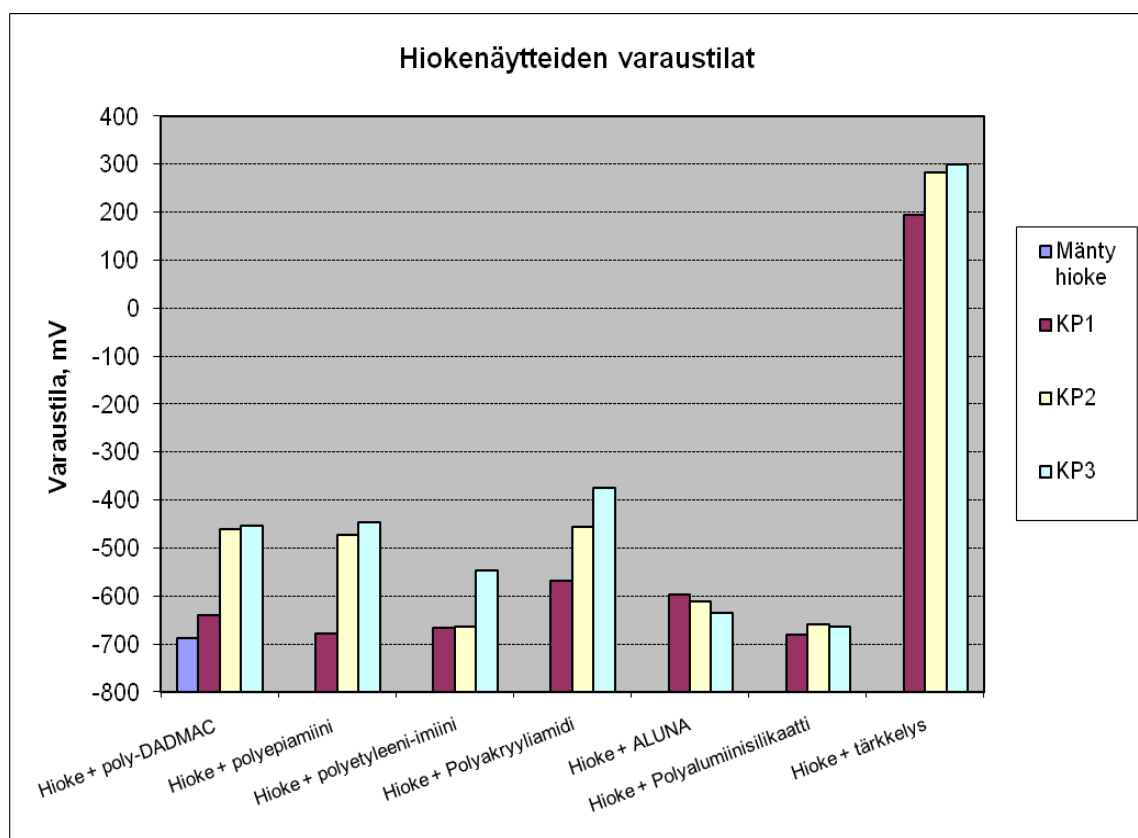
	Annostelumäärä, kg/tonni		
	KP1	KP2	KP3
Hioke + poly-DADMAC	0,5	1,0	2,0
Hioke + polyepiamiini	0,5	1,0	2,0
Hioke + polyetyleeni-imiini	0,5	1,0	2,0
Hioke + polyakryyliamidi	0,5	1,0	2,0
Hioke + polyalumiinisilikaatti	0,5	1,0	2,0
Hioke + aluna	2,5	5,0	10,0
Hioke + tärkkelys	2,5	5,0	10,0
Sellu + poly-DADMAC	0,5	1,0	2,0
Sellu + polyepiamiini	0,5	1,0	2,0
Sellu + polyetyleeni-imiini	0,5	1,0	2,0
Sellu + polyakryyliamidi	0,5	1,0	2,0
Sellu + polyalumiinisilikaatti	0,5	1,0	2,0
Sellu + aluna	2,5	5,0	10,0
Sellu + tärkkelys	2,5	5,0	10,0

8 Mittaukset

Laimentamisen ja näytteiden valmistamisen jälkeen näytteet olivat valmiita zeta-potentiaalin ja varaustiheyden mittaamiseen. Näytteistä mitattiin johtokyky ennen zeta-potentiaalimittauksia. Varaustila- ja Zeta-potentiaalimittaukseen käytettävään Mütke-mittauslaitteistoon johtokykymittausta ei sisälly. Koska molempien mittauksia varten tehtiin kolmet koepisteet, joiden kiintoainepitoisuus oli erilainen, täytyi zeta-potentiaalimittauksia varten näytteiden johtokyky mitata erikseen.

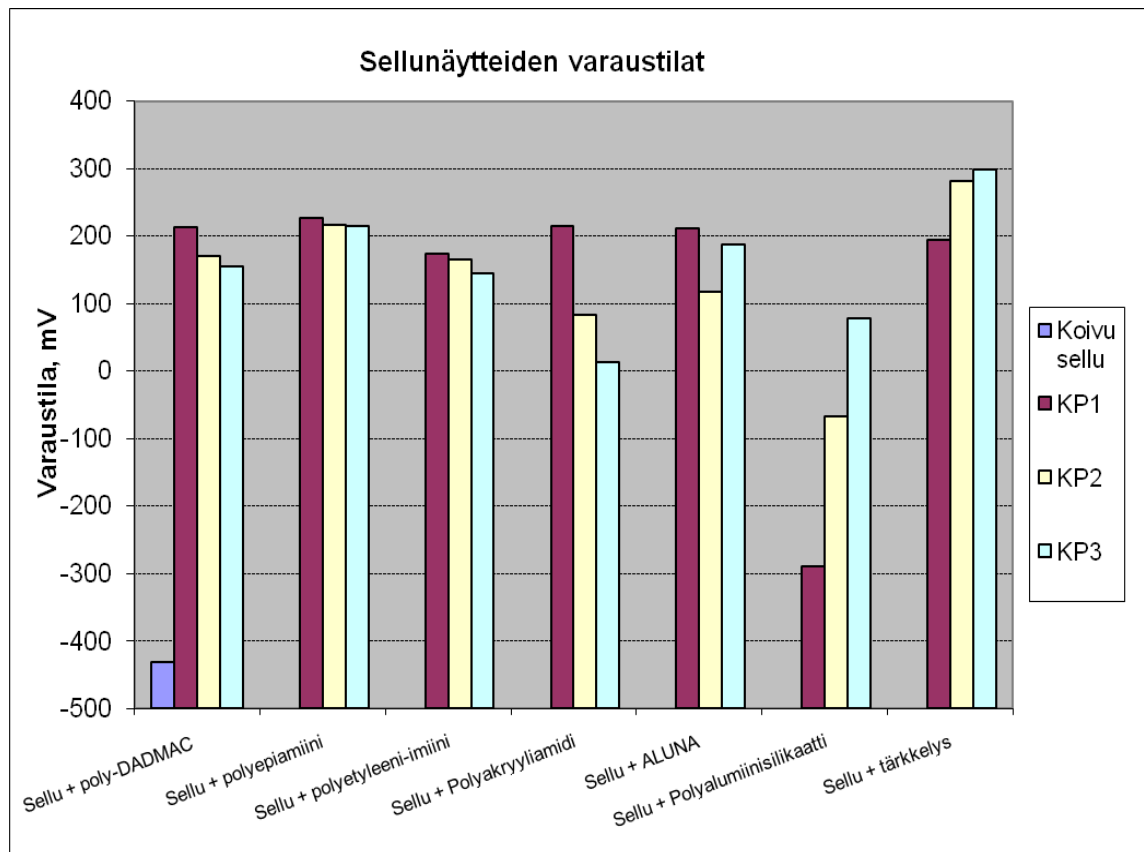
9 Tulokset

Yksittäiset tulokset ovat liitteissä 3 ja 4. Tärkkelyksellä mäntyhiokkeen varaustila muuttui anionisesta kationiseksi. Muilla kemikaaleilla mäntyhiokkeen varaustilamuutos oli huomattavasti pienempi (kuvio 4).



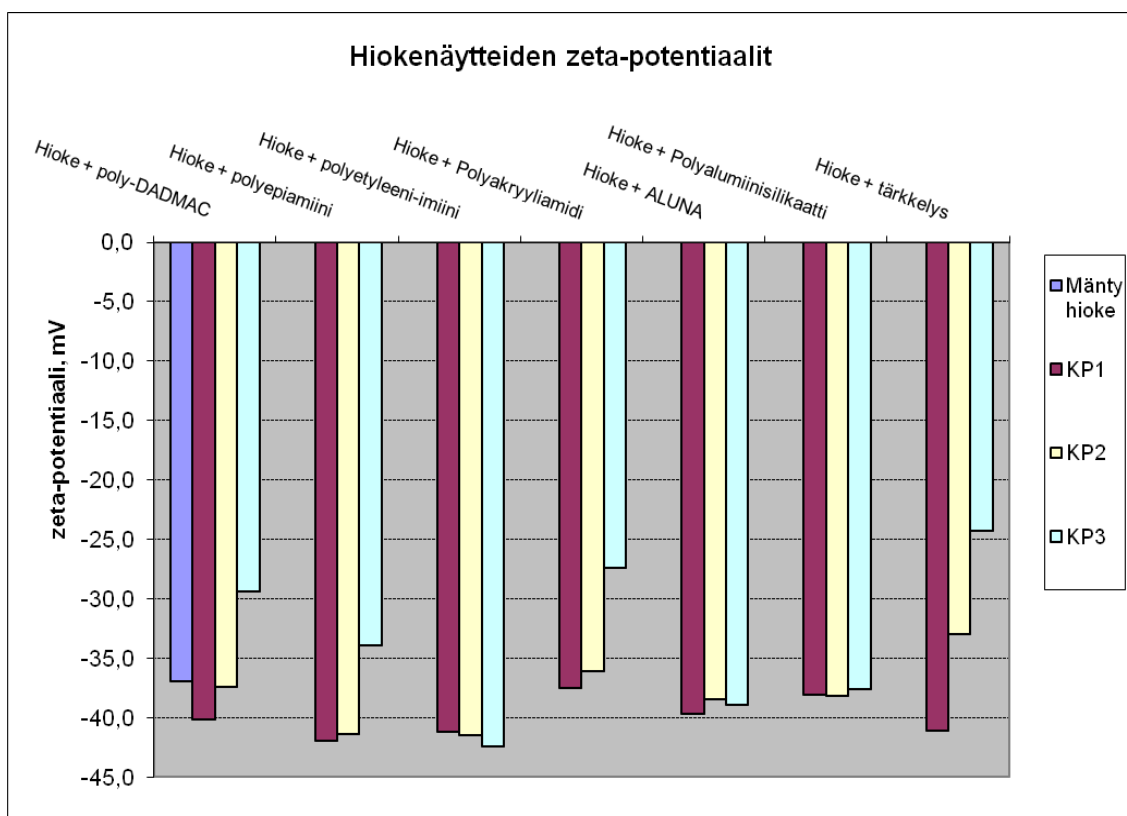
Kuvio 4: Mäntyhiokkeen varaustila koepisteittäin kemikaaleilla ja ilman. KP1:ssä kemikaaliannostus oli tärkkelyksellä ja alunalla 2,5 kg:aa tonnia kohden kuivamassaa ja muilla kemikaaleilla 0,5 kg:aa. KP2:ssa kemikaaliannostus oli kaksinkertainen määrä KP1:seen verrattuna. KP3:ssa kemikaaliannostus oli nelinkertainen määrä KP1:seen verrattuna.

Heikoimmin koivusellunäytteessä kationisuuteen vaikutti polyalumiinisilikaattikemikaali, joka muista poiketen ei noussut aluksi anionisesta varauksesta kationisen varauksen puolelle (kuvio 5).



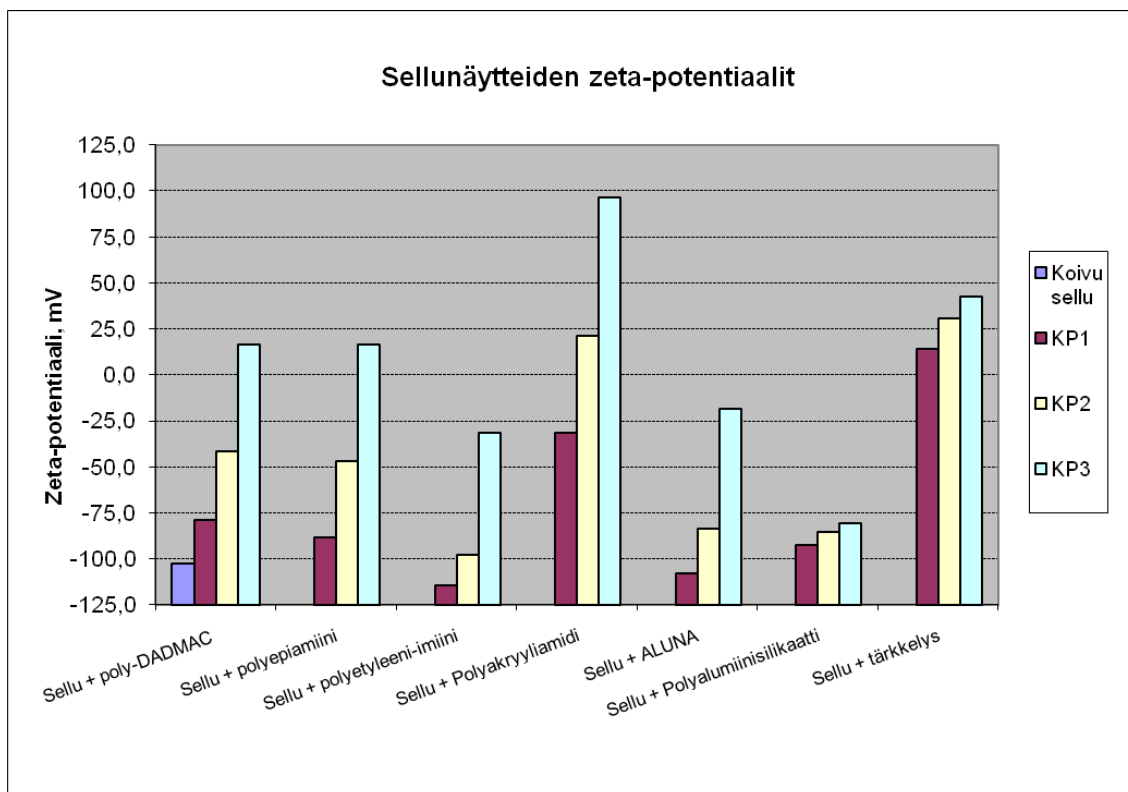
Kuvio 5: Koivusellun varaustila koepisteittäin kemikaaleilla ja ilman. KP1:ssä kemikaaliannostus oli tärkkelyksellä ja alunalla 2,5 kg:aa tonnia kohden kuivamassaa ja muilla kemikaaleilla 0,5 kg:aa. KP2:ssa kemikaaliannostus oli kaksinkertainen määrä KP1:seen verrattuna. KP3:ssa kemikaaliannostus oli nelinkertainen määrä KP1:seen verrattuna.

Kemikaalien avulla mäntyhiokenäytteiden zeta-potentiaaleissa ei ilmennyt suurta muutosta. Suurimman vaikutuksen mäntyhiokenäytteen zeta-potentiaaliin teki kationinen tärkkelys. Polyalumiinisilikaatilla annostusmäärän lisääminen vaikutti vähiten zeta-potentiaalin muutokseen (kuvio 6).



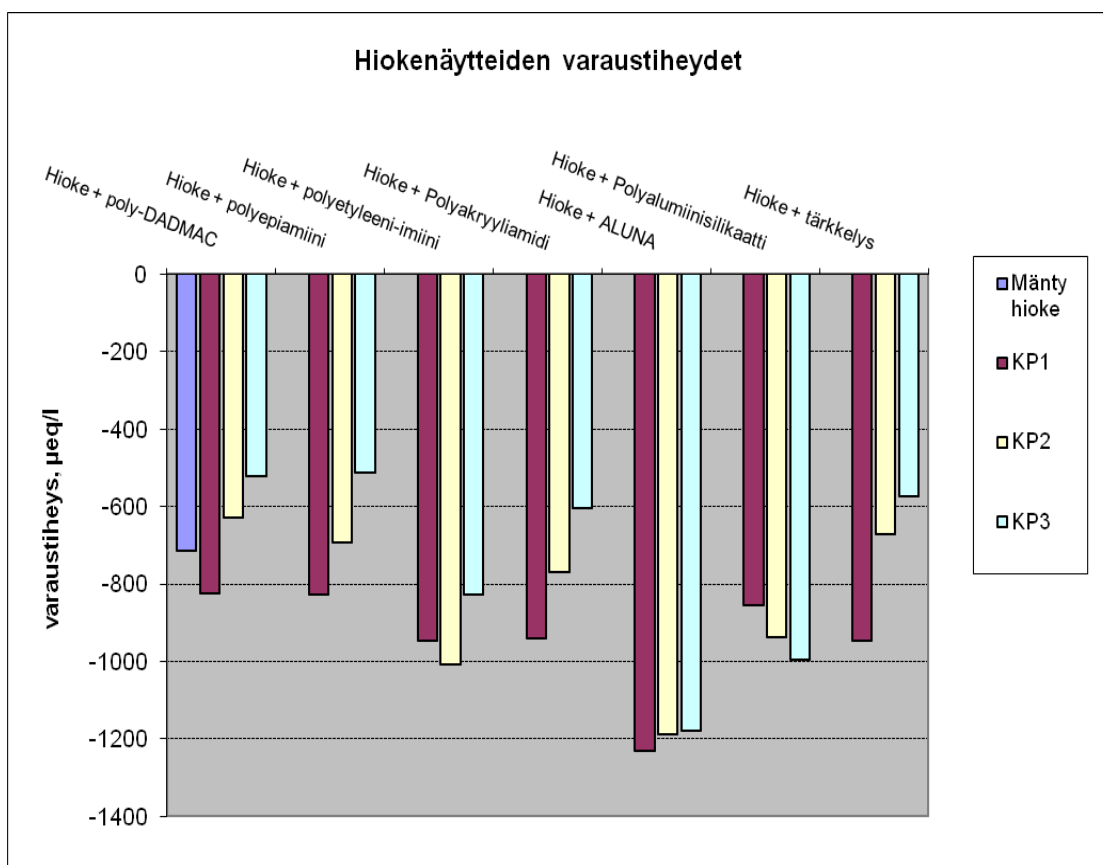
Kuvio 6: Mäntyhiokkeen zeta-potentiaali koepisteittäin kemikaaleilla ja ilman. KP1:ssä kemikaaliannostus oli tärkkelyksellä ja alunalla 2,5 kg:aa tonnia kohden kuivamassaa ja muilla kemikaaleilla 0,5 kg:aa. KP2:ssa kemikaaliannostus oli kaksinkertainen määrä KP1:seen verrattuna. KP3:ssa kemikaaliannostus oli nelinkertainen määrä KP1:seen verrattuna.

Polyalumiinisilikaatti-kemikaalilla ei saavutettu koivusellunäytteessä kovinkaan suurta zeta-potentiaalin muutosta annosmäärää nostamalla, toisin kuin muilla kemikaaleilla. Poly-DADMAC- ja polyepiamiini-kemikaalilla saatiin samanlaiset muutokset zeta-potentiaaliin (kuvio 7).

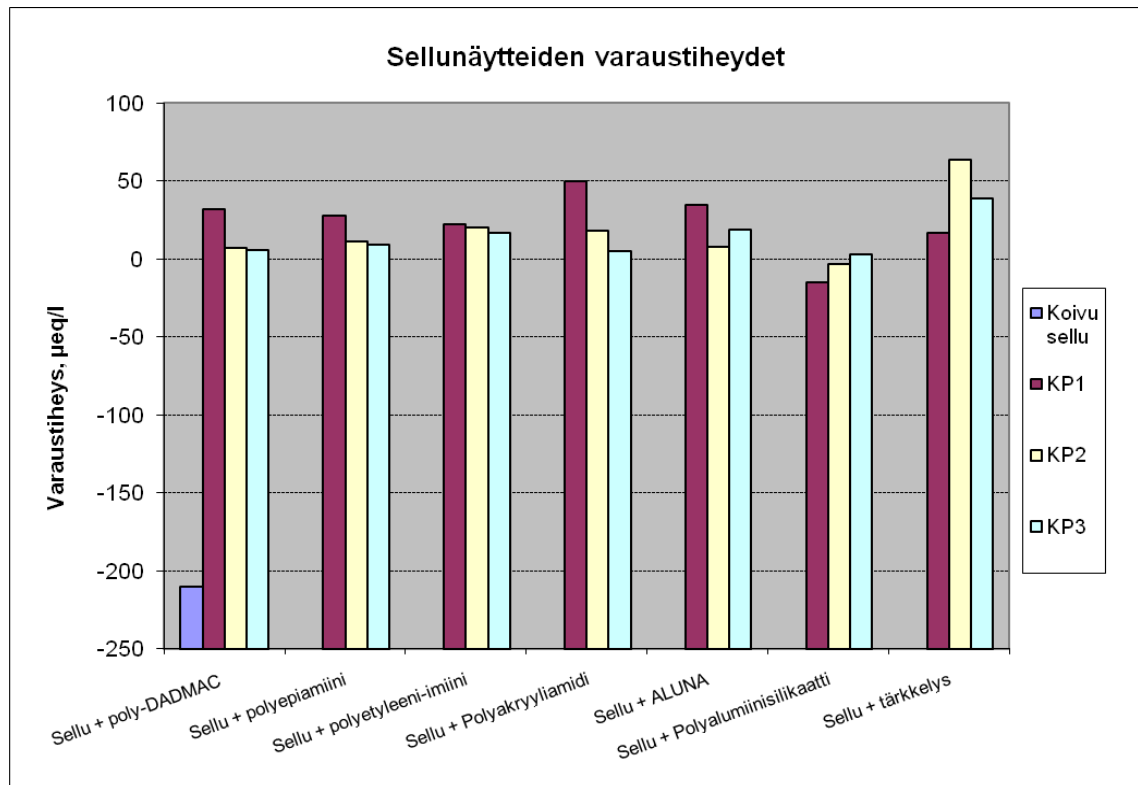


Kuvio 7: Koivusellu zeta-potentiaali koepisteittäin kemikaaleilla ja ilman. KP1:ssä kemikaaliannostus oli tärkkelyksellä ja alunalla 2,5 kg:aa tonnia kohden kuivamassaa ja muilla kemikaaleilla 0,5 kg:aa. KP2:ssa kemikaaliannostus oli kaksinkertainen määrä KP1:seen verrattuna. KP3:ssa kemikaaliannostus oli nelinkertainen määrä KP1:seen verrattuna.

Mittausten perusteella voidaan todeta varaustiheyden kationisuuden kasvavan kemikaalien vaikutuksesta koivusellunäytteissä huomattavasti enemmän kuin mäntyhiokenäytteissä. Koivusellunäytteissä kemikaalien annostelumäärä ei vaikuttanut merkittävästi. Mäntyhiokenäytteissä alunalla saavutettiin suurin anioninen varaustiheys (kuvio 8 ja 9).



Kuvio 8: Mäntyhiokkeen varaustiheys koepisteittäin kemikaaleilla ja ilman. KP1:ssä kemikaaliannostus oli tärkkelyksellä ja alunalla 2,5 kg:aa tonnia kohden kuivamassaa ja muilla kemikaaleilla 0,5 kg:aa. KP2:ssa kemikaaliannostus oli kaksinkertainen määrä KP1:seen verrattuna. KP3:ssa kemikaaliannostus oli nelinkertainen määrä KP1:seen verrattuna.



Kuvio 9: Koivusellu varaustiheys koepisteittäin kemikaaleilla ja ilman. KP1:ssä kemikaaliannostus oli tärkkelyksellä ja alunalla 2,5 kg:aa tonnia kohden kuivamassaa ja muilla kemikaaleilla 0,5 kg:aa. KP2:ssa kemikaaliannostus oli kaksinkertainen määrä KP1:seen verrattuna. KP3:ssa kemikaaliannostus oli nelinkertainen määrä KP1:seen verrattuna.

10 Johtopäätökset

Tulosten perusteella voidaan todeta, että samat kemikaalit ja annostusmäärät vaikuttivat koivusellun ja mäntyhiokkeen varaustilaan, varaustiheyteen sekä zeta-potentiaaliin eritavalla. Koivusellunäytteissä kaikki kemikaalit muuttivat varauksen negatiivisesta positiiviseksi. Mäntyhiokenäytteissä ainoastaan tärkkelys sai muuttumaan negatiivisen varauksen positiiviseksi varaukseksi. Varaustila muuttui huomattavasti enemmän lisätyillä kemikaaleilla koivusellunäytteissä kuin mäntyhiokenäytteissä, vaikka käytetyt kemikaalit ja niiden annostelumäärät olivat samat.

Polyalumiinisilikaatti-kemikaali ei tehnyt suurta muutosta zeta-potentiaaliarvoihin mäntyhiokenäytteissä eikä koivusellunäytteissä. Koivusellunäytteissä Poly-DADMAC-, polyepiamiini-, polyetylenei-miini- ja tärkkelys-kemikaali muuttivat zeta-potentiaalin negatiivisesta positiiviseksi, kun taas mäntyhiokenäytteissä mikään kemikaali ei muuttanut zeta-potentiaaliarvoa positiiviseksi.

Mäntyhiokenäytteisiin kemikaaleja lisäämällä anioninen varaustiheys kasvoi. Koivusellunäytteisiin kemikaaleja lisäämällä varaustiheys oli lähes nollassa tai hiukan kationinen.

Varaustilan, varaustiheyden ja zeta-potentiaalin tuloksien luotettavuuteen vaikuttaa laboratoriomittauksen toistettavuuden epävarmuus. Kemikaalien vaikutuksia vertailtaessa tulisi ottaa huomioon kemikaaliliuosten pH-arvot, koska suuri pH-vaihtelu aiheuttaa muutoksia varauksissa. Näyteliuosten pH-arvoja ei mitattu, jolloin ei pystytty huomioimaan näyteliuosten pH-arvojen erojen mahdollisia vaikutuksia varaustilaan. Varaustiheys mittaustulosten epänormaali hajonta voi selittyä osittain annosteluletkupään täri-
nällä, minkä vuoksi osa nesteistä jäi mittauskammion seinämään. Tästä syystä titrausnesteeseen kulutusmäärä saattoi olla suurempi kuin mitä se varsinaisesti olikaan. Zeta-potentiaalimittauksessa ilmakuplat vaikeuttivat mittaamista. Lämpötilaero saattoi aiheuttaa vääristymää zetapotentiaalin mittaustuloksissa.

Lähteet

BTG Instruments GmbH 2007. Mutek PCD-04 (Travel) Operation Manual. Saksa.

BTG Instruments GmbH 2007. Mutek SZP-06 Operation Manual. Saksa.

Hägglom-Ahnger, Ulla & Komulainen, Pekka 2005. Paperin ja kartongin valmistus. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy

Häärä, Matti 6.-7.2.2007. Varaustilan mittaus. Insko-seminaarit. Imatran Valtionhotelli. Hercules

Karuveha, Aki 6.-7.2.2007. Tärkeät mittaukset paperikoneen määrässä päässä. Insko-seminaarit. Imatran Valtionhotelli. Metso Endress+Hauser Oy

Keski-Sipilä, Matti 2004. Agglomeroitumisen ja ydintymisen hallinta koboltin ja nikkelin pelkistymisessä. Diplomityö. Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto. Oulu. *[pdf-tiedosto]*. *[viitattu 30.03.2010]* Saatavissa: http://akseli.tekes.fi/opencms/opencms/OhjelmaPortaali/ohjelmat/PINTA/fi/Dokumenttiarkisto/Viestinta_ ja_aktivointi/Julkaisut/DiplomityotProGradutListyot/Keski-SipilxMattiKemlikaDtyx.pdf

Sten, Matti 1998. Johdatus paperikemiaan. 2. Korjattu painos, Lappeenranta

Viitanen, Jorma 2008. Polymeerien vaikutukset paperin z-suuntaiseen lujuuteen. Insiööriyö. Tampereen ammattikorkeakoulu, Paperitekniikan koulutusohjelma. Tampere. *[pdf-tiedosto]*. *[viitattu 28.10.2009]* Saatavissa: <https://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/9428/Viitanen.Jorma.pdf?sequence=2>

Liitteet

Liite 1 Varaustilamittauslaitteen käyttöohje

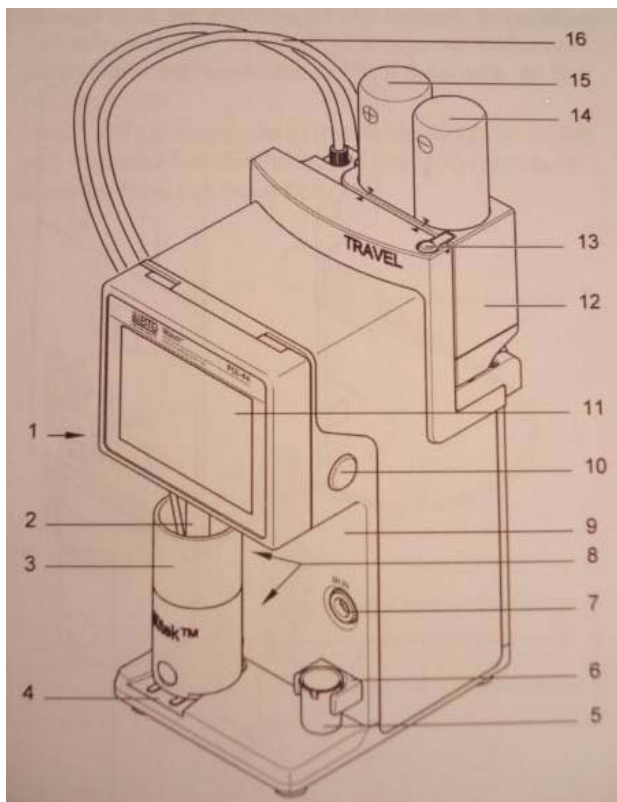
Liite 2 Zetapotentialimittauslaitteen käyttöohje

Liite 3 Varaustilan ja varaustiheyden tulokset

Liite 4 Zeta-potentiaalitulokset

Varaustilamittauslaitteen käyttöohje

Müteek PCD-04 TRAVEL



Kuvio 10: Varaustilamittauslaitteen yleiskuva ja toiminnot. (Müteek PCD-04 (Travel) Operation Manual, 19.)

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1. Annosteluletkujen pidike | 10. Kosketuspaneelin lukitsin |
| 2. Liikkuva mäntä | 11. Kosketuspaneeli |
| 3. Mittauskammio | 12. Patruunapidike (kääntyy saranan varassa) |
| 4. Mittauskammion ohjaava liuska | 13. Titrauspatruunan lukitsin |
| 5. pH-elektrodin keitinlasi | 14. Anioninen titrauspatruuna |
| 6. Keitinlasin pidike | 15. Kationinen titrauspatruuna |
| 7. pH-elektrodilaitteen liitântä | 16. Annosteluletkut |
| 8. Kiinnitys tapit | |
| 9. Mittauskotelo | |

Liite 1/2**1. Mittausyksikön puhdistus**

Huom! Voit saavuttaa korkean tarkkuuden ja uusittavuuden ainoastaan puhtaalla kammiolla (3) ja alkuperäisillä Müttek-polyelektrolyyteillä.

- a) Puhdistaaksesi mittauskammion (3) ja männän (2) perusteellisesti käytä vesijohto vettä ja pehmeää harjaa.
- b) Huuhtelee mittauskammio (3) ja mäntä (2) ionivaihdetulla tai tislattulla vedellä.
- c) Kaada hieman puhdistusliuosta (asetoni liuos)*kammioon (3). Liikuta mäntää (2) ylös ja alas harjaten samalla kammiota (3) ja mäntää (2). *(liuota 0,5 kg NaBr 1,25 litraan vettä, tämän jälkeen jäähdytä liuos ja lisää 0,5 l asetonia.)
- d) Huuhtelee mittauskammio (3) ja mäntä (2) ionivaihdetulla tai tislattulla vedellä.
- e) Ravistele kammiota (3) ja kuivaa ainoastaan sen ulkopinta pehmopaperilla. Älä koske enää mittauskammion (3) sisäpuolelle tai mäntään (2).

2. Näytteen valmistelu

Huom! Näytteitä voidaan verrata toisiinsa vain, jos valmistelut on tehty samalla tavalla.

- a) Paperitehdasnäyte
 - Suodata 300 µm Müttek-suodattimella kuitu erilleen liuksesta toiseen dekantterilasiin.
 - Puhdasta suodosta tarvitaan vähintään 20 ml.

Huom! Tutkittavat näytteet tulisi mitata niin nopeasti kuin mahdollista.

- b) Paperivalmistuksen lisäaine
 - Aloita 0,1 % liuksella. (0,1 g lisäainetta + 99,9 g ionivaihdettua vettä) Lisäainetta on lisättävä tai vähennettävä titrausliuksen kulutuksen mukaan.
 - Sekoita laimennusta vähintään 15 minuutin ajan ennen titrausta.
- c) Pigmentti
 - Aloita 0,1 % liuksella. (0,1 g kiinto-ainetta + 99,9 g ionivaihdettua vettä) Pigmenttiä on lisättävä tai vähennettävä titrausliuksen kulutuksen mukaan.
 - Sekoita laimennusta vähintään 15 minuutin ajan ennen titrausta.

Liite 1/3

3. Aloita mittaus ja titraus

- a) Laske alas musta patruunapidike (12) ja kierrä Müttek-standardiliuospullot (14,15) paikoilleen.
- b) Nosta ylös musta patruunapidike (12). Varmista, että Poly-Dadmac (+) ja PES-Na (-) tai PVSK (-) ovat oikeassa asennossa eli titrausliuospullojen (14,15) etiketissä nuolet ovat kohdistettu PCD-laitteen kotelon (9) koloihin.
- c) Kytke virta päälle PCD-laitteen takapaneelistä.
- d) Poista ilmakuplat annosteluletkuista (16) painamalla kosketuspaneelistä (11) [MENU – TITRATOR – RINSE]
- e) Pipetoi tarkalleen 10 ml homogeenista näytettä PCD-laitteen mittauskammioon (3). Liitä varovasti mäntä (2) kammioon (3).
- f) Laita mittauskammio (3) kiinni PCD-laitteeseen, liikuta kammiota (3), kunnes se loksahda paikoilleen.
- g) Työnnä mäntää (2) ylöspäin ja käännä vastapäivään niin, että mäntä (2) lukittuu ylös.
- h) Siirrä annosteluletkut (16) mittauskammion (3) sisälle ja varmista, että tipat putoavat näytteeseen ja letkut (16) pysyvät paikoillaan mittauksen aikana.
- i) Paina kosketusnäytön (11)[MEASURE]-painiketta Menu-valikosta aloittaaksesi mittauksen.
- j) Syötä näytteen nimi ja paina OK.
- k) Paina [ON]-näppäintä käynnistääksesi moottorin ja saadaksesi näkyville virtauspotentiaaliarvon. Odota ainakin 30 sekuntia, kunnes signaali on stabilisoitunut.
- l) Paina näytöstä (11) [START]-painiketta, aloittaaksesi titrauksen. Titrausmoduuli valitsee automaattisesti vastakkaisesti varautuneen titrausliuoksen ja lisää sitä näytteeseen kunnes 0 mV on saavutettu. (anioninäyte; käytä kationista titrausliuosta)
- m) Kytke moottori pois päältä kosketusnäytön (11) [OFF]-painikkeella.
- n) Puhdista mittauskammio (3) jokaisen mittauksen jälkeen.

Huom! IEP-mittauksissa ulkoisen titraattorin tulee olla yhdistetty. Ota titrausmoduuli pois käytöstä laskemalla musta patruunapidike (12) alas.

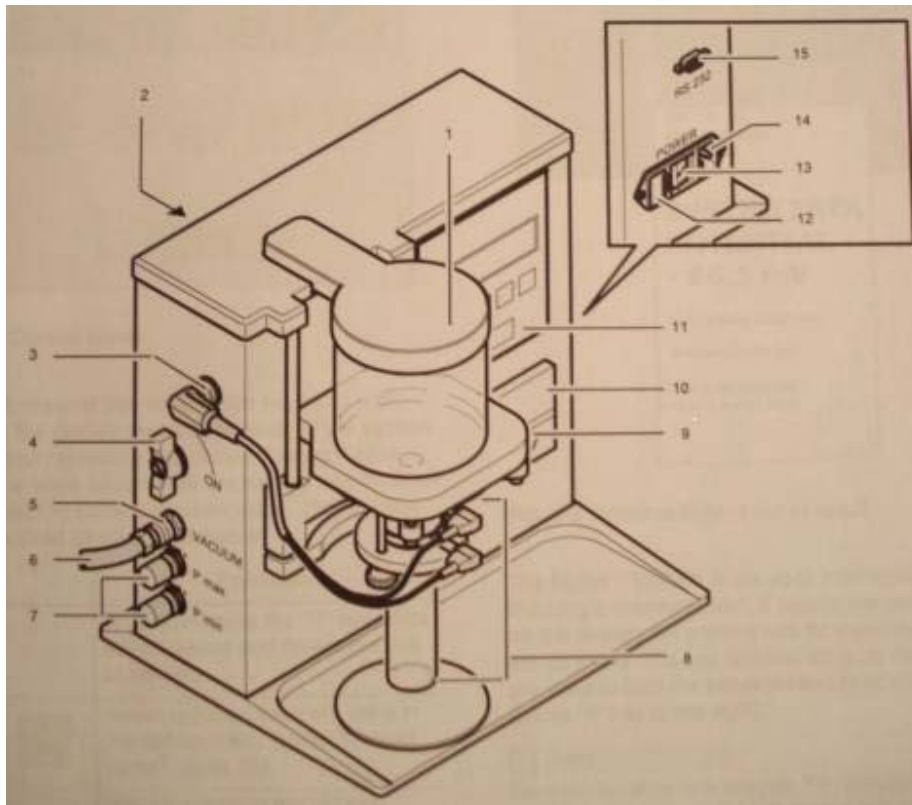
4. Tulokset

- a) Titrausmoduuli pysähtyy automaattisesti saavutettuaan 0-millivoltin ja titrauskulutus näkyy näytössä ml mittausyksikkönä. Ihanteellisesti, titrauskulutuksen tulisi olla 0,2 ml–10 ml.
- b) Muussa tapauksessa laimenna näyte (1:1) tai käytä enemmän laimennettua titrausliuosta. (0,0001 N sijasta 0,001 N)
- c) Saadaksesi vaihdettua mittayksikköä $\mu\text{eq/l}$, valitse[MENU – SETUP] ja siirry valikkoon [TITRANT] ja vaihda ml \rightarrow $\mu\text{eq/l}$:ksi.

Huom! Jos SD-kortti ei ole käytössä, niin mittaustulokset poistuvat, kun laite kytketään pois päältä.

Zeta-potentiaalimittauslaitteen käyttöohje

Mütek SZP-06



Kuvio 11: Zeta-potentiaalimittauslaitteen yleiskuva ja toiminnot. (Mütek SZP-06 Operation Manual, 15.)

- | | |
|------------------------------|------------------------|
| 1. Suodossäiliö | 9. Kiinnityshaat |
| 2. Tyhjiöpumpun päällitin | 10. Tulostin |
| 3. Elektrodiens johto | 11. Ohjauspaneeli |
| 4. Tyhjiökäsiventtiili | 12. Sulakkeet |
| 5. Tyhjiöletkun tiiviste | 13. Virtakytin |
| 6. tyhjiöpumpun letku | 14. Verkkovirta-yhteys |
| 7. Paineilman säätökytkimet | 15. RS232-liitin |
| 8. Mittauskammio ja imuputki | |

Liite2/2

1. Mittausyksikön puhdistus

- a) Irrota mittausjohdot elektrodeista (3) ja löysennä kaksi kiinnityshakaa (9). Kallista hieman kammiota (8) ja poista se laitteesta.
- b) Kun kammio (8) on kunnolla likaantunut, pura kammio (8) täydellisesti. Pura renkas, elektroniverho, neljä tiivistettä, adapteri ja imuputki. Liuota kaikkia osia vedessä ja harjaa niitä. Hammasharja on hyvä vaihtoehto.
- c) Vähäinen lika ei vaadi täydellistä purkamista. Irrota koko kammio (8) laitteesta ja huuhtelee se vesihanalla molemmin puolin.

2. Näytteen valmistelu

Huom! Näytteitä voi verrata toisiinsa vain silloin, kun ne on valmistettu samalla tavalla.

a) Paperitehdasnäyte

- Kuitulietteen tulisi olla ilmakuplaton. Käytä magneettisekoittajaa tai sekoita varoen manuaalisesti muutaman minuutin ajan.
- Näytteet, joiden pitoisuus on 3 % tai enemmän, tulisi laimentaa. Välttääksesi johtokyvyn vaihtelun käytä suodatettuja kuitunäytteitä.
- Näytteen johtokyvyn tulisi olla 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$:n ja 7 mS/cm:n välillä. Näytteet, joilla on alhainen johtokyky, tulee säätää vähintään 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$:iin käyttämällä esim. 10-prosenttista KCl-liuosta. Laimenna korkea johtokykyiset näytteet vesijohto- tai tislattulla vedellä.
- Ole varuillasi, sillä muuttuva lämpötila vaikuttaa johtokykyyn ja sitä kautta lopputulokseen. Kontrolloi lämpötilaa, jos on tarpeellista.

Huom! Tutkittavat näytteet tulisi mitata niin nopeasti kuin mahdollista.

b) Pigmentti

- Suspensiot 60 %:iin saakka (60 g kuiva-ainetta + 40 g tislattua vettä) voidaan mitata käyttämällä pigmenteille tarkoitettuja elektrodeja ja kasteltua suodatinpaperia.
- Sekoita suspensiota jatkuvasti vähintään 10 minuuttia ennen mittausta ja vältä ilmakuplia.

Liite2/3

3. Aloita mittaus.

Huom! Ensimmäinen lukema saattaa erota seuraavien testien tuloksista elektrodien puutteellisen kostutuksen vuoksi.

- a) Ota 500 ml:n dekantterilasiin vähintään 300 ml kuitunäytettä. Pigmentin osuus lietteessä tulisi olla vähintään 250 ml.
- b) Nosta mittauslaite (1,8) yläasentoon ja laita näytedekantterilasi kumilevylle imu-putken alapuolelle.
- c) Laske mittauslaite (1,8) hitaasti alimpaaseen asentoon.
- d) Varmista, että tyhjiökäsisventtiili (4) on kiinni asennossa. Kytke tyhjiöpumppu päälle painamalla ohjauspaneelista (11) [PUMP].
- e) Aukaise hitaasti tyhjiökäsisventtiili (4) kokonaan auki asentoon. (OFF → ON)
- f) Odota suunnilleen yhden minuutin ajan, kunnes kuitujen liike tulpan pinnalla on pysähtynyt, sitten paina ohjauspaneelista (11) [START]-painiketta. Kun pigmenttilietteen nestettä on vähän suodatinverkon yläpuolella, se on riittävä syy aloittaa mittaaminen.

Huom! Pysäytä mittaus painamalla ohjauspaneelista (11) [RESET], jos suodatussäiliö (1) on puolittain täyttynyt ennen tulpan muodostumista välttääksesi tulvimisen yksikköön.

- g) Odota tulostus (10).
- h) Kun mittaus on päättynyt, pumppu kytkeytyy automaattisesti pois päältä ja järjestelmä palautuu valmiustilaan.
- i) Sulje tyhjiökäsisventtiili (4). (ON → OFF)
- j) Odota, kunnes kuituliete putoaa takaisin imuputkesta näytedekantterilasiin. Jos tarpeellista, käytä muovista palloa ja muodosta paine imuputken päähän vapauttaaksesi kuitutulpan.
- k) Suorita jokainen mittaus kahdesti todistaaksesi tulokset luotettaviksi.
- l) Säilytä tuloksia vertaillaksesi niitä myöhemmin uusiin näytteisiin.
- m) Puhdista mittauslaite (1,8) ennen kuin vaihdat toiseen näytteeseen.

Varaustilan ja varaustiheyden tulokset

Hioke + poly-DADMAC	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	-653	-466	-458
	-626	-458	-450
yht.	-640	-462	-454
titraus, ml	8,72	6,31	5,22
	7,77	6,28	5,19
	8,25	6,30	5,21
varaustiheys, $\mu\text{eq/l}$	-825	-630	-521
Sellu + poly-DADMAC	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	275	181	169
	213	177	166
	154	154	133
yht.	214	171	156
titraus, ml	0,42	0,09	0,06
	0,34	0,05	0,06
	0,21	0,06	0,05
	0,32	0,07	0,06
varaustiheys, $\mu\text{eq/l}$	32	7	6
Hioke + polyepiamiini	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	-687	-478	-457
	-668	-468	-436
yht.	-678	-473	-447
titraus, ml	8,95	7,11	5,15
	7,61	6,77	5,10
	8,28	6,94	5,13
varaustiheys, $\mu\text{eq/l}$	-828	-694	-513
Sellu + polyepiamiini	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	328	266	242
	179	193	228
	172	192	175
yht.	226	217	215
titraus, ml	0,42	0,15	0,10
	0,28	0,09	0,10
	0,14	0,09	0,08
	0,28	0,11	0,09
varaustiheys, $\mu\text{eq/l}$	28	11	9

Liite 3/2

Hioke + polyetyyleeni-imiini	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	-698	-665	-556
	-635	-663	-539
yht.	-667	-664	-548
titraus, ml	10,06	10,28	8,44
	8,86	9,86	8,10
	9,46	10,07	8,27
varaustiheys, µeq/l	-946	-1007	-827
Sellu + polyetyyleeni-imiini	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	208	229	157
	191	158	152
	126	108	126
yht.	175	165	145
titraus, ml	0,37	0,26	0,20
	0,19	0,21	0,16
	0,10	0,13	0,14
	0,22	0,20	0,17
varaustiheys, µeq/l	22	20	17
Hioke + Polyakryyliamidi	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	-587	-488	-376
	-548	-424	-373
yht.	-568	-456	-375
titraus, ml	9,48	7,87	6,08
	9,31	7,48	5,98
	9,40	7,68	6,03
varaustiheys, µeq/l	-940	-768	-603
Sellu + Polyakryyliamidi	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	293	139	16
	218	64	12
	135	48	11
yht.	215	84	13
titraus, ml	0,77	0,26	0,06
	0,44	0,14	0,06
	0,30	0,13	0,04
	0,50	0,18	0,05
varaustiheys, µeq/l	50	18	5

Liite 3/3

Hioke + ALUNA	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	-602	-621	-664
	-594	-601	-605
yht.	-598	-611	-635
titraus, ml	12,34	12,16	11,98
	12,30	11,59	11,61
	12,32	11,88	11,80
varaustiheys, µeq/l	-1232	-1188	-1180
Sellu + ALUNA	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	260	132	198
	212	126	196
	164	95	168
yht.	212	118	187
titraus, ml	0,55	0,10	0,18
	0,36	0,09	0,22
	0,14	0,06	0,17
	0,35	0,08	0,19
varaustiheys, µeq/l	35	8	19
Hioke + Polyalumiinisilikaatti	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	-694	-661	-667
	-670	-657	-662
yht.	-682	-659	-665
titraus, ml	8,71	9,83	10,37
	8,40	8,92	9,54
	8,56	9,38	9,96
varaustiheys, µeq/l	-856	-938	-996
Sellu + Polyalumiinisilikaatti	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	-300	-87	101
	-292	-68	71
	-275	-47	62
yht.	-289	-67	78
titraus, ml	0,17	0,04	0,04
	0,14	0,02	0,03
	0,13	0,02	0,02
	0,15	0,03	0,03
varaustiheys, µeq/l	-15	-3	3

Liite 3/4

Hioke + tärkkelys	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	-614	-522	-457
	-611	-505	-393
yht.	-613	-514	-425
titraus, ml	9,68	6,81	6,37
	9,24	6,61	5,09
	9,46	6,71	5,73
varaustiheys, $\mu\text{eq/l}$	-946	-671	-573
Sellu + tärkkelys	KP1	KP2	KP3
varaustila, mV	250	293	337
	196	289	310
	139	264	248
yht.	195	282	298
titraus, ml	0,21	0,75	0,41
	0,20	0,61	0,41
	0,09	0,56	0,34
	0,17	0,64	0,39
varaustiheys, $\mu\text{eq/l}$	17	64	39

Zeta-potentiaalin tulokset

	Zeta-potentiaali, mV		
	KP1	KP2	KP3
Hioke + poly-DADMAC	-40,5	-37,5	-29,5
	-40,1	-38,0	-29,5
	-39,7	-36,7	-29,0
yht.	-40,1	-37,4	-29,3
Sellu + poly-DADMAC	-76,8	-35,4	19,3
	-78,7	-42,4	15,9
	-81,6	-46,1	14,4
yht.	-79,0	-41,3	16,5
Hioke + polyepiamiini	-40,2	-41,5	-33,7
	-42,7	-40,7	-33,7
	-42,9	-41,9	-34,2
yht.	-41,9	-41,4	-33,9
	KP1	KP2	KP3
Sellu + polyepiamiini	-86,0	-45,5	17,5
	-89,4	-50,9	15,4
	-89,0	-44,1	16,6
yht.	-88,1	-46,8	16,5
Hioke + polyetyleneimiini	-41,9	-41,3	-42,5
	-40,4	-40,9	-42,2
	-41,2	-42,1	-42,5
yht.	-41,2	-41,4	-42,4
Sellu + polyetyleneimiini	-116,6	-101,3	-28,7
	-115,7	-96,7	-31,6
	-110,0	-95,6	-33,9
yht.	-114,1	-97,9	-31,4
Hioke + Polyakryyliamidi	-37,6	-36,6	-28,7
	-37,4	-36,1	-27,0
	-37,5	-35,5	-26,5
yht.	-37,5	-36,1	-27,4
	KP1	KP2	KP3
Sellu + Polyakryyliamidi	-34,6	20,6	99,5
	-29,0	23,7	94,0
	-31,3	19,2	96,4
yht.	-31,6	21,2	96,6

Liite 4/2

	Zeta-potentiaali, mV		
	KP1	KP2	KP3
Hioke + ALUNA	-39,5	-38,9	-39,0
	-39,5	-38,6	-39,1
	-39,9	-37,9	-38,7
yht.	-39,6	-38,5	-38,9
Sellu + ALUNA	-109,9	-83,4	-18,8
	-110,7	-85,6	-18,4
	-103,4	-82,1	-17,9
yht.	-108,0	-83,7	-18,4
Hioke + Polyalumiinisilikaatti	-38,6	-38,7	-37,4
	-37,5	-38,1	-37,6
	-38,2	-37,6	-37,7
yht.	-38,1	-38,1	-37,6
	KP1	KP2	KP3
Sellu + Polyalumiinisilikaatti	-92,2	-84,2	-80,6
	-91,5	-86,7	-81,0
	-94,0	-85,8	-80,9
yht.	-92,6	-85,6	-80,8
Hioke + tärkkelys	-40,2	-35,0	-25,2
	-41,3	-32,4	-23,9
	-41,7	-31,4	-23,8
yht.	-41,1	-32,9	-24,3
Sellu + tärkkelys	13,9	33,5	42,8
	14,7	28,4	42,1
	14,3	29,4	42,5
yht.	14,3	30,4	42,5