

Ari-Tuomas Hakasalo

ANATAASIKALSINOINNIN VALMENNUS LIUOKSILLA

Kemiantekniikan koulutusohjelma

2014

Alkusanat

Kiitän Sachtleben Pigments Oy:tä mahdollisuudesta tehdä opinnäytetyöni heidän tehtaassaan.

Haluan kiittää ohjaajaani Joni Pärnätä hyvästä ohjauksesta ja lähdemateriaalien löytämisestä. Kiitokset myös Tommi Niemiselle, Pasi Vartiainenille, Kai Heurlinille, Jani Kallioiselle, Lasse Juhalalle, Annina Järviselle, Mari Turpeiselle, Risto Tuomalalle ja muille opinnäytetyöhöni osallistuneille ihmisille.

Kiitos Jorma Heikkilälle työni valvomisesta ja opastamisesta.

Porissa 21.3.2014

Ari-Tuomas Hakasalo

ANATAASIKALSINOINNIN VALMENNUS LIUOKSILLA

Hakasalo, Ari-Tuomas
Satakunnan ammattikorkeakoulu
Kemiatekniikan koulutusohjelma
Maaliskuu 2014
Ohjaaja: Pärnänen, Joni
Valvoja: Heikkilä, Jorma
Sivumäärä: 42
Liitteitä: 10

Asiasanat: Titaanidioksidi, anataasi, valmennus, liuos

Opinnäytetyössä tutkittiin mahdollisuutta valmentaa anataasilietettä liuos pohjaisesti kuiva-ainekemikaalien sijasta. Työn alkuosassa tutustutaan yritykseen, tuotteeseen ja käydään läpi titaanidioksidin valmistusprosessi vaihe vaiheelta keskittyen erityisesti anataasikalsinoinnin valmennukseen, sekä perehdytään valmennuskemikaaleihin ja niiden vaikutuksiin pigmentissä.

Valmennuskemikaalien (kaliumsulfaatti, alumiinisulfaatti ja monoammoniumfosfaatti) liukenemista veteen tutkittiin ICP-OES (induktiivisesti kytketty plasmaoptinen emissiospektrometri) -laitteiston avulla tehtaan laboratoriossa. Kemikaalien havaittiin liukenevan hyvin, mutta alumiinisulfaatti aiheutti koeliuoksissa sameutta.

Laboratoriokalsinoinneissa haluttiin selvittää sakan haitallisuutta kalsinoinnin kannalta. Pigmenttinäytteet valmennettiin samealla valmennusliuoksella ja kirkkailla valmennusliuoksilla, jossa alumiinisulfaatti lisättiin erillisenä liuoksena. Tuloksia verrattiin referenssikalsinoinnin tuloksiin ja todettiin ettei sameudella ollut vaikutusta kalsinoinnin onnistumisen kannalta. Sakka saattaisi kuitenkin kumuloitua aiheuttaen ongelmia muualla prosessissa, kuten pumpuissa ja putkistoissa.

Anataasikalsinoinnin valmennusta liuoksilla kokeiltiin onnistuneiden laboratoriokalsinointien jälkeen prosessikoeajon muodossa. Pigmentti valmennettiin konttiin valmistettujen valmennusliuosten avulla. Annostelussa käytettiin konttipumppua. Kaliumsulfaatti ja MAF (monoammoniumfosfaatti) lisättiin seosliuoksena ja alumiinisulfaatti omana liuoksenaan. Suotimen kakkunäytteen ja uuninpoistonäytteiden perusteella valmennus liuoksilla ei aiheuttanut muutoksia kalsinoinnissa.

ANATASE CALSINATION WITH LIQUID ADDITIVE

Hakasalo, Ari-Tuomas
Satakunta University of Applied Sciences
Degree Programme in Chemical engineering
March 2014
Supervisor: Pärnänen, Joni
Instructor: Heikkilä, Jorma
Number of pages: 42
Appendices: 10

Keywords: titanium dioxide, anatase, preparation, liquid

This study investigates the possibility to prepare anatase with liquid additives instead of powder chemicals. The first part introduces the company, the product and will walk you through the manufacturing process of titanium dioxide with a particular focus on anatase calcination preparation. Chemicals and their effects in the pigment is also covered.

Preparation agents (potassium sulphate, aluminum sulphate and monoammonium phosphate) solution in water was studied with ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) hardware in laboratory. Chemicals were found to dissolve very well, but the aluminum sulphate caused turbidity in the test solutions .

The main focus in laboratory calcination tests was to figure out if the turbidity was harmful for the calcination. Pigment samples were prepared with turbid solution and with clear solutions where the aluminum sulfate liquid was added separately. The results were compared to the results of the reference calcination and it was found that the turbidity had no effect on the success of the calcination. Precipitation however could cause problems in other parts of the process, such as pumps and pipes.

Preparation solutions were tested in the process environment after successful laboratory calcination tests. The pigment was prepared using plastic chemical containers holding the chemical solutions. Container pump was used for administration of the chemicals. Potassium sulphate and MAF (monoammonium phosphate) was added as a mixed solution and aluminum sulfate as a separate solution. The filter cake sample and the furnace exhaust samples indicated no changes in the calcination results.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	7
2	SACHTLEBEN PIGMENTS OY	7
3	TITANIDIOKSIDI	9
4	VALMISTUSPROSESSI	10
4.1	Ilmeniitin käsittely	10
4.2	Reaktiomassan liuotus	10
4.3	Liuoksen puhdistus	11
4.4	Väkevöinti ja saostus	11
4.5	Suodatus ja pesut.....	11
4.6	Apuaineet ja kalsinointi	11
4.7	Jauhatus.....	12
4.8	Dispergointi ja märkäjauhatus	12
4.9	Käsittely	12
4.10	Kuivaus ja suihkujauhatus.	12
5	VALMENNUS	13
5.1	Tarkoitus	13
5.2	Anataasin valmennus	13
5.3	Valmennuskemikaalit	15
5.3.1	Alumiinisulfaatti.....	15
5.3.2	Kaliumsulfaatti	17
5.3.3	Monoammoniumfosfaatti	18
5.4	Valmennuskemikaalien vaikutukset kalsinointiin	19
5.4.1	Alumiinin vaikutus	19
5.4.2	Kaliumin vaikutus	19
5.4.3	Fosforin vaikutus	20
5.5	Valmennusliuosten valmistus	20
6	MENETELMÄT	20
6.1	ICP-OES	20
6.1.1	Kemikaalimäärät.....	21
6.1.2	Koeliuossarjan valmistus.....	22
6.2	ICP Tulokset	24
6.2.1	Referenssiliuosten pitoisuudet.....	24
6.2.2	Koeliuosten pitoisuuksien taulukot	25
6.2.3	Koeliuosten pitoisuuksien kuvaajat	26
6.2.4	Havainnot	28

6.3	Laboratoriokalsinoinnit.....	30
6.4	Laboratoriokalsinoinnin työvaiheet	30
	6.4.1 Kuiva-ainepitoisuus	30
	6.4.2 Valmennetun massan kuivaus	30
	6.4.3 Kalsinointi laboratorio-olosuhteissa.....	31
6.5	Liuoslaskut	32
6.6	Laboratoriokalsinoinnin analyysimenetelmät.....	35
	6.6.1 Röntgenfluoresenssi	35
	6.6.2 Briketti	35
	6.6.3 TSM-menetelmä	36
6.7	Laboratoriokalsinoinnin tulokset ja pohdinta	36
6.8	Prosessikoeajo.....	36
	6.8.1 Valmennusliuokset	37
	6.8.2 Työvaiheet ja analysointi.....	38
6.9	Prosessikoeajon tulokset	39
7	TULOSTEN ARVIOINTI.....	39
8	YHTEENVETO	40
	LÄHTEET.....	41
	LIITELUETTELO	43

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö on tutkimuksellinen ja sen tarkoituksena on selvittämään toimeksiantajalle mahdollisuutta valmentaa anataasipigmenttilietettä liuoksilla kuiva-ainekemikaalien sijasta. Tutkimuksella luodaan pohjaa mahdolliselle tulevaisuuden prosessikehitykselle.

Lisääntynyt anataasin tuotanto sitoo entistä enemmän resursseja työntekijäpuolella. Mikäli valmennus toteutettaisiin liuoksilla, se mahdollistaisi kohteen automatisoinnin vapauttaen näitä resursseja ja takaamalla laadullisesti tasaisemman lopputuotteen vähentämällä inhimillisiä muuttujia.

Työ pyrkii antamaan vastauksia teoreettisesti ja kokeellisesti. Tavoitteena oli myös punnita mahdollisen prosessikehityskohteen toteuttamista ja sen kannattavuutta.

2 SACHTLEBEN PIGMENTS OY

Sachtleben on kolmesta toimipisteestä koostuva yritys. Saksan Duisburgissa ja Krefeldissä sekä Suomen Porissa yhteensä noin 2 200 työntekijää kehittää ja tuottaa valkopigmenttejä. Porin tehdas työllistää noin 550 työntekijää. Tehdas tuottaa vuodessa noin 130 000 tonnia titaanidioksidia. Tuotannosta noin 95 % menee vientiin ympäri maailmaa.

Vuonna 2008 Sachtleben Pigments yhdistyi Kemira Pigmentsin ja vuonna 2012 Crenoxin kanssa parantaen asemaansa titaanidioksidin, erikoistuotteiden ja funktionaalisten lisäaineiden valmistajana. Sachtlebenin suorituskykyä edistää lisäksi yrityksen kuuluvuus amerikkalaiseen Rockwood Holdings Inc. -konserniin, joka on kemian erikoistuotteita valmistava maailman johtava ja yli 10 000 henkilöä työllistävä yritys.

Sachtleben Pigments Oy:n tehdas Porissa tuottaa titaanidioksidia, jota käytetään monissa eri sovelluksissa mm. kosmetiikassa, elintarvikkeissa, lääketeollisuudessa, paperiteollisuudessa, maaleissa, lakoissa sekä pakkauspainoväreissä.

Maailmalla noin 30 % titaanidioksidista tuotetaan kloridiprosessilla. Porin tehtaan tuotanto perustuu sulfaattiprosessiin. Porin tehdas on 130 000 tonnin kapasiteetillaan yksi maailman suurimmista sulfaattiprosessia käyttävistä tuotantolaitoksista tuotannon kattaessa noin 3% kaikesta maailmalla käytetystä titaanidioksidista. /3, 4/

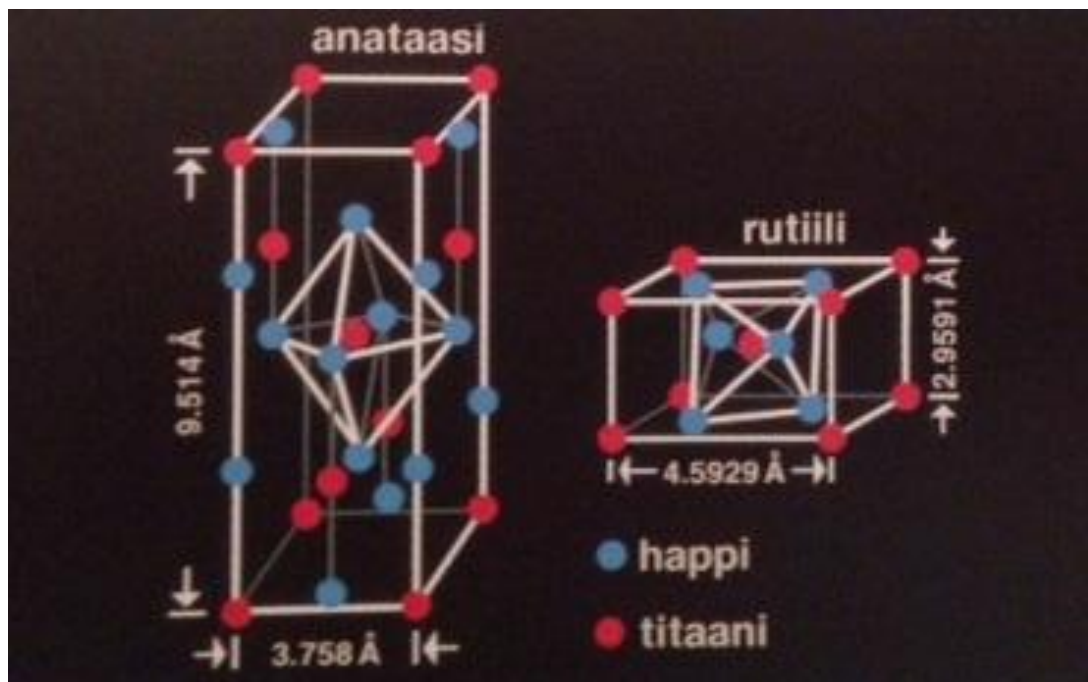


Kuva 1. Sachtleben Pigments Oy, Porin tehdas. /3/

3 TITANIDIOKSIDI

Titaanidioksidi on stabiilein tunnetuista valkoisista jauheista, joilla on pigmenttiominaisuuksia. Yhdisteenä se on hyvin inertti ja siksi myös myrkytöntä ja turvallista käyttää monissa eri sovelluksissa. Sitä voidaan kaikissa normaaleissa käyttökohteissaan pitää liukenemattomana happoihin ja emäksiin, eikä se myöskään reagoi ilmaan saasteiden kanssa. Se kuitenkin saadaan liukenemaan kuumaan väkevään rikkihappoon ja fluorivetyhappoon. Tuotteena TiO_2 on syrjäyttänyt monia valkoisia myrkyllisiä jauheita, joita aikaisemmin käytettiin pigmenttinä.

Titaanidioksidia esiintyy luonnossa kolmessa allotrooppisessa muodossa. Rutiili, anataasi ja brokiitti. Rutiilin ollessa näistä termisesti stabiilein muoto. Anataasi ja brokiitti muuttuvat rutiiliksi altistettaessa riittävän korkealle lämpötilalle. Luonnossa esiintyvät rutiili ja anataasi ovat epäpuhtauksien värjäämiä ja näin ollen vaihtelevan puhtaita. Kemiallisesti ne kaikki ovat täsmälleen samaa ainetta, mutta ne eroavat toisistaan fysikaalisten ominaisuuksien puolesta. Rutiilin ja anataasin kiderakenteet ja muodot ovat erilaisia. Rutiili muodostaa luonnossa kapeita prismamaisia kiteitä, anataasi esiintyy tavallisesti oktaedrinä. Brokiitti muodostaa ortorombisia kiteitä, mutta sillä ei juuri ole kaupallista merkitystä. /1. s.7/



Kuva 2, Titaani ja happiatomien sijoittuminen titaanidioksidien kidehiloissa. /1. s. 7/

4 VALMISTUSPROSESSI

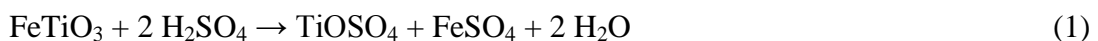
Maailmalla on käytössä kaksi erilaista titaanidioksidin valmistusprosessia. Kloridiprosessi ja sulfaattiprosessi. Jälkimmäistä käytetään Sachtleben Pigmentsin Porin tehtaalla. Valmistustapa on saanut nimensä siitä, että raaka-aineet liuotetaan rikkihappoon, josta titaani saostetaan titaanioksihydraattina. Saostuma pestään puhtaaksi, kalsinoidaan ja jälkikäsitellään lopulta valmiiksi pigmentiksi. Raaka-aineiksi soveltuvat pääasiallisesti ilmeniitti ja TiO_2 :sen suhteen rikastetut titaanikuonat, jotka liukenevat rikkihappoon. Sulfaattiprosessin etuna kloridiprosessiin on, että raaka-aineiden ei tarvitse olla yhtä titaanirikkaita. /1. s. 11/

Kuva poistettu

Kuva 3, Prosessikaavio /4, s. 205/

4.1 Ilmeniitin käsittely

Valmistusprosessi aloitetaan ilmeniitin kuivauksella ja jauhatuksella. Hieno ilmeniittijauhe sekoitetaan väkevään rikkihappoon tiilivuoratuissa reaktoreissa. Voimakkaasti eksoterminen reaktio käynnistyy, kun seoksen lämpötilaa nostetaan tulistetun höyryn avulla. Komponentit reagoivat keskenään seuraavasti:



Reaktion seurauksena saadaan lopulta kiinteä reaktiomassa, joka koostuu pääosin titaani- ja rautasulfaateista. /1. s. 12/

4.2 Reaktiomassan liuotus

Saatu reaktiokakku liuotetaan veden ja prosessissa palautettujen happojen seokseen. Liuos sisältää valenssiltaan kolmen arvoista ferrirautaa. Tämä pelkistetään romuraudan avulla pelkistysreaktoreissa kahdenarvoiseen ferromuotoon: /1. s. 12/



4.3 Liuoksen puhdistus

Pelkistetty liuos selkeytetään ja puhdistetaan suodattamalla reagoimatta jääneet kiintoaineet. Rautapitoisuutta alennetaan edelleen jäähdytyskiteytykselle, jolloin huomattava osa liuoksessa olevasta raudasta erottuu rautasulfaattikiteinä ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) eli ferrosulfaattina pois. /1. s. 12/

4.4 Väkevöinti ja saostus

Liuoksen väkevöinti tapahtuu tyhjöhaidutuksella, jonka tarkoituksena on väkevöidä liuos optimaaliseen väkevyyteen saostusvaihetta varten. Väkevä liuos siirretään saostussäiliöihin, joissa titaani saostetaan oksihydraattina hydrolyysin avulla. Saostuksessa tummasta titaaniliuoksesta saadaan valkoista titaanioksihydraattilietettä. /1. s. 12/

4.5 Suodatus ja pesut

Saostuma erotetaan emäliuoksesta suodattamalla, johon jäävät titaanin sitomiseen tarvittu rikkihappo ja sulfaatit. Sakasta poistetaan pigmentille väriä antavat epäpuhtaudet monivaiheisella pesulla. Vaikka massa on tässä vaiheessa jo puhtaan valkoista, sillä ei vielä ole pigmentiltä vaadittuja ominaisuuksia. Se on erittäin hienojakoista ja lähes amorfista. /1. s. 11, 12/

4.6 Apuaineet ja kalsinointi

Puhdas massa "valmennetaan" lisäämällä siihen erilaisia apuaineita. Valmennusta käsitellään tarkemmin seuraavassa kappaleessa, sen ollessa opinnäytetyön oleellinen osa. Tämän jälkeen se kuivataan rumpu- tai painesuotimilla ja ohjataan suuriin kalsinointiuneihin. Kalsinointiunissa vallitsee noin 1000°C lämpötila ja siellä muodostuu lopullinen pigmenttikide, joka on rutiilia tai anataasia. Rutiilikiteen koko liik-

kuu välillä 0,18 – 0,25 µm. Anataasikiteet ovat hieman pienempiä, noin 0,15 – 0,20 µm. /1. s. 12/

4.7 Jauhatus

Poistettu

4.8 Dispergointi ja märkäjauhatus

Pigmenttiä käsitellään dispergointiaineilla, joka vähentää pigmenttikiteiden pintajännitystä saaden aikaan erittäin tasalaatuista massaa ja sitä hienonnetaan märkäjauhatuksella niin pitkälle, että päästää miltei yksittäisen TiO₂-kiteen tasolle. /1. s. 12/

4.9 Käsittely

Jauhettu liete käsitellään edelleen saostamalla kiteiden pinnalle haluttuja alumiinin, piin, ym. yhdisteitä. Lopulta liete suodatetaan ja pestään puhtaaksi suoiloista. Lietteeseen voidaan lisätä myös dispergoitumista edistäviä yhdisteitä. /1. s. 12/

4.10 Kuivaus ja suihkujauhatus.

Pesty suodinkakku kuivataan ja sen aikana muodostuvat agglomeraatit eli isohkot kiteet hienonnetaan suihkumyllyjen avulla. Suihkujauhatuksen jälkeen pigmentti ohjautuu pakkaussiiloihin. Laadunvarmistuksen jälkeen tuote on valmis pakattavaksi. /1. s. 12/

5 VALMENNUS

5.1 Tarkoitus

Valmennuksella tarkoitetaan jälkipestyn lietteen käsittelemistä kemikaaleilla siten, että kalsinoinnissa saadaan tuotteille haluttuja ominaisuuksia. Kalsinointia voidaan tarvittaessa ohjata hieman kemikaalien annostelureseptiä muuttamalla. Liitteenä työn lopussa on anataasilaskuri (liite 1), jonka avulla lasketaan valmennuskemikaalien määrät.

Valmennuksen tarkoituksena on lisätä titaanimassaan sellaisia kemikaaleja, jotka kalsinointivaiheessa edesauttavat syntyvien kiteiden kehittymistä kullekin tuotteelle tarkoitukselliseen muotoon ja kokoon. /5, 6/

5.2 Anataasin valmennus

Anataasin valmennus tehdään panosvalmennuksena 351/11 tai 351/12 –säiliöissä. Säiliö täytetään anataasilietteellä sekoittimen pyöriessä pintaraja-automatiikalla. Prosessihoitaja tekee säiliön täyttövarauksen ohjaamosta ja pumppaa anataasipanoksen haluttuun säiliöön valmennusta varten.



Kuva 3. Anataasin valmennussäiliö.

Prosessihoitaja mittaa sakeuden lietteestä ja annostelee valmennuskemikaalit reseptin mukaan kuiva-aineina säiliöön. Määrä katsotaan lisäysprosentin ja mitatun sakeuden perusteella. Tarvittaessa panos vielä täsmätään lopuksi ohjearvon mukaiseen loppusakeuteen. Sekoitusaika on noin 10 minuuttia, jonka jälkeen panoksen annetaan pudota 354.13-säiliöön, mistä se edelleen pumpataan rumpusuotimelle ja siitä ruuvikuljettimella kalsinointiuuniin.

Valmennuksessa käytetään sähköistä käyttöilmoituslomaketta, johon merkitään valmennuspanoksen tekemiseen liittyvät tiedot. Lisäksi järjestelmään kirjataan myös kaliumsulfaatin, alumiinisulfaatin ja MAF:in (monoammoniumfosfaatti) eränumerot.

/5/

5.3 Valmennuskemikaalit

Valmennuskemikaalien avulla voidaan muuttaa ja säädellä kalsinoidun tuotteen sävyä, jauhautuvuutta, kidekokoa, kutousta (pigmentin pehmeys tai kovuus) ja alisävyä haluttuun suuntaan.

Tällaisia kemikaaleja anataasikalsinoinnin valmennuksessa ovat alumiinisulfaatti $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, kaliumsulfaatti K_2SO_4 , sekä monoammoniumfosfaatti $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ eli MAF. /5, 6/



Kuva 4. Valmennuskemikaalien annostelupiste.

5.3.1 Alumiinisulfaatti

Alumiinisulfaattia $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ valmistetaan käsittelemällä alumiinihydroksidia laimealla rikkihapolla reaktorissa. Alumiinisulfaatti liukenee helposti veteen ja hydrolysoituu alumiinihydroksidiksi ja pH:sta riippuen useiksi ioneiksi kuten $\text{Al}(\text{OH})_2^+$,

$\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ja $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Valmennuksessa käytetty alumiinisulfaatti toimitetaan 35kg:n säkeissä.



Kuva 5. Alumiinisulfaatti.

Alumiinisulfaatin ominaisuudet:

Molekyylikaava	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Moolimassa	342,17 g/mol
Ulkomuoto	valkoinen kiinteä aine
Sulamispiste	770 °C (1043 K) (hajoaa)
Kiehumispiste	hajoaa
Tiheys	2,71 g/cm ³
Liukoisuus veteen	37g/100g (25°C)

/9, 10/

5.3.2 Kaliumsulfaatti

Kaliumsulfaatti on kalium- ja sulfaatti-ionien muodostama ioniyhdiste. Kaliumsulfaattia valmistetaan antamalla kaliumkloridin reagoida rikkihapon kanssa. Reaktiossa syntyy ensin kaliumvetysulfaattia, joka reagoi edelleen kaliumkloridin kanssa muodostaen kaliumsulfaattia ja suolahappoa. Tehtaalle kaliumsulfaatti toimitetaan 800kg:n suursäkeissä.



Kuva 6. Kaliumsulfaatti.

Kaliumsulfaatin ominaisuudet:

Molekyylikaava	K_2SO_4
Moolimassa	174,27 g/mol
Ulkomuoto	Väritön tai valkoinen kiteinen aine
Sulamispiste	1067°C
Kiehumispiste	1689°C
Tiheys	2,66 g/cm ³
Liukoisuus veteen	12 g/100ml (25°C) /8, 10/

5.3.3 Monoammoniumfosfaatti

Monoammoniumfosfaatti, toiselta nimeltään ammoniumdivetyfosfaatti on vesiliukoinen mineraalipohjainen yhdiste, jota käytetään yleisesti lannoitteena. Sitä valmistetaan neutraloimalla fosforihappoa ammoniakin avulla. Tehtaalle MAF toimitetaan 1000kg:n suursäkeissä.



Kuva 7. Monoammoniumfosfaatti.

Monoammoniumfosfaatin ominaisuudet:

Molekyylikaava	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Moolimassa	115,02 g/mol
Ulkomuoto	Valkoinen, kristallimainen aine
Tiheys	1050 kg/m ³
Sulamispiste	155°C (hajoamisalue: 85-100°C)
Liukoisuus veteen	40g/100ml (25°C)

/7, 10/

5.4 Valmennuskemikaalien vaikutukset kalsinointiin

5.4.1 Alumiinin vaikutus

Alumiini vaikuttaa kalsinointiin ruskistamalla voimakkaasti sävyä. Jo muutaman 10 ppm:n lisäyksellä pystytään korjaamaan anataasin sävyä halutulle tavoitealueelle. Lisätty alumiinisulfaatti muuttuu kalsinoinnissa alumiinioksidiksi eli korundiksi. Se on puhtaan valkoista ainetta, eikä sinällään juuri vaikuta pigmentin sävyyn. Toiminta perustuu sen kykyyn tehostaa pigmentissä olevien värillisyyttä aiheuttavien alkuainneiden vaikutusta ja toimii siten oksidaattorina kalsinoinnissa. Alumiini on myös rutiolitumista voimakkaasti estävä aine. /2. s. 100/

5.4.2 Kaliumin vaikutus

Kaliumsulfaatti on anataasivalmennuksen tärkein kemikaali ja se luo edellytykset onnistuneelle kalsinoinnille. Se ei muutu kalsinoinnissa oksidiksi, vaan pysyy sulfaattimuodossa. Kaliumsulfaatin määrä vaikuttaa voimakkaasti kidekokoon, kutoukseen (kalsinoidun tuotteen pehmeys tai kovuus) ja jauhautuvuuteen.

Korkea pitoisuus pehmentää kutousta, jolloin jauhaantuvuus yleensä paranee. Matala pitoisuus puolestaan kovettaa tavaraa, jolloin jauhaantuvuus yleensä huonontuu.

Kaliumsulfaatin pitoisuuksilla on myös vaikutusta tuotteen sävyyn. Korkeat pitoisuudet ruskistavat sävyä, mutta vaikutus ei ole kovinkaan voimakasta ja ohjearvoissa pysyttäessä se ei ole haitallista. Alisävyyn vaikutus on voimakkaampaa, korkeilla pitoisuuksilla ruskistavaa ja matalilla sinistävä. Anataasituotannossa sen vaikutus on kuitenkin vähäisempää. Kaliumsulfaattipitoisuuden voimakas vaikutus kidekokoon johtuu sen kyvystä muodostaa kalsinointivyöhykkeessä sulatteen, jossa kiteet pystyvät nopeasti kasvamaan. /2. s. 101/

5.4.3 Fosforin vaikutus

Monoammoniumfosfaatilla halutaan kasvattaa anataasilietteessä fosforin määrää, koska fosforilla on kalsinoinnissa rutiloitumista estävä vaikutus. Fosfori vaikuttaa pigmenttiin myös pehmentävästi. /2. s. 100/

5.5 Valmennusliuosten valmistus

Tällä hetkellä valmennuskemikaaleja valmistetaan tehtaan loppupäässä raaka-aineliuottamalla 353.01-02,(03) säiliöissä. Tuotannossa käytettyjä liuos pohjaisia valmennuskemikaaleja ovat 405- ja RDI-kemikaalit. Apuaineet lisätään tuotannossa suotimilla ennen kalsinointia jatkuvatoimisesti. Myös nestemäistä monoammoniumfosfaattia käytetään tehtaalla, sen valmistus tapahtuu tehtaan alkupäässä 521.02 säiliössä.

6 MENETELMÄT

6.1 ICP-OES

“Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”, suomeksi “Induktiivisesti kytketty plasma optinen emissiospektrometri” on analyysilaitteisto, jonka avulla määritettiin koeliuosten pitoisuuksia Sachtleben Pigments Oy:n Porin tehtaan keskuslaboratoriossa.

Sen toiminta perustuu näytteen kuumentamiseen plasman avulla, jolloin atomit alkavat värähdellä ja syntyy ioneita, joiden elektromagneettista säteilyä voidaan mitata. Eri alkuaineet tuottavat erilaista säteilyä ja säteilyn voimakkuus on sidoksissa näytteen konsentraatioon. ICP-analysoinnin suoritti laborantti Annina Järvinen. /12/



Kuva 8. ICP-OES analyysilaitteisto.

6.1.1 Kemikaalimäärät

Kemikaalit laskettiin painoprosentteina, koska kemikaalien lisäämisen tarve on suoraan verrannollinen lietteen sakeuteen ja kemikaalien suhteellinen määrä toisiinsa nähden vakio.

Lukuarvot ovat peräisin anataasilaskurista, joka löytyy liitteenä työn lopusta (Liite 1). Reseptin mukainen kemikaalien tarve yhdelle sakeudeltaan 400g pigmenttiä/kg lietettä panokselle:

31,88kg kaliumsulfaattia

2,69kg alumiinisulfaattia

25,28kg monoammoniumfosfaattia

$31,88\text{kg} + 2,69\text{kg} + 25,28\text{kg} = 59,85\text{kg}$

$$\frac{2,69\text{kg}}{59,85\text{kg}} \times 100\% = 4,49\% \text{ alumiinisulfaattia}$$

$$\frac{31,88\text{kg}}{59,85\text{kg}} \times 100\% = 53,27\% \text{ kaliumsulfaattia}$$

$$\frac{25,28\text{kg}}{59,85\text{kg}} \times 100\% = 42,24\% \text{ monoammoniumfosfaattia}$$

Liukoisuudet:

Alumiinisulfaatti 370g/l (25°C)

Kaliumsulfaatti 120g/l (25°C)

Monoammoniumfosfaatti 400g/l (25°C)

6.1.2 Koeliuossarjan valmistus

Valmennuskemikaalien sekaliuoksen eli "sekulin" valmistamiseen tarvittavaa vedenmäärää tutkittiin laboratoriossa koeliuosten avulla. Tarkoituksena oli saavuttaa mahdollisimman optimaalinen liuos. Liuos haluttiin mahdollisimman kylläiseksi kaliumsulfaatin suhteen, sen ollessa vaikealiukoisin ja tarvittavan määrän ollessa suurin. Veteen lisättiin ensin maksimi määrä (kirjallisuusarvo = 12g/100ml) kaliumsulfaattia 25°C asteen lämpötilassa ja sen jälkeen alumiinisulfaatti ja monoammoniumfosfaatti oikeassa suhteessa. Koeliuoksissa käytettiin millipore-vettä epäpuhtauksien minimoimiseksi ja mahdollisimman tarkkojen mittaustulosten saavuttamiseksi.

Lisättävän kaliumsulfaatin määrä:

12g

Lisättävän alumiinisulfaatin määrä:

$$\frac{4,49\%}{53,27\%} \times 12\text{g} = 1,011\text{g}$$

Lisättävän monoammoniumfosfaatin määrä:

$$\frac{42,24\%}{53,27\%} \times 12\text{g} = 9,515\text{g}$$

Koeliuosten kemikaalimäärät pidettiin vakioina, mutta veden määrää kasvatettiin 10% per koeliuos, 100ml, 110ml, 120ml jne. Jokaisesta kemikaalista sekoitettiin myös 1g/l referenssiliuokset, jotta tarkat kaliumin, alumiinin ja fosforin määrät teknisistä kemikaaleista saatiin selvitettyksi. Koeliuosten pitoisuudet alla olevassa taulukossa 1.

Taulukko 1. Koeliuokset

Näyte nro	kaliumsulfaatti (g)	alumiinisulfaatti (g)	MAF (g)	vesi (ml)
RK	1	0	0	1000
RA	0	1	0	1000
RM	0	0	1	1000
0	12	1,011	9,515	100
1	12	1,011	9,515	110
2	12	1,011	9,515	120
3	12	1,011	9,515	130
4	12	1,011	9,515	140
5	12	1,011	9,515	150
6	12	1,011	9,515	160

Kaikki kemikaalit punnittiin mittapulloihin ja niihin lisättiin vettä. Lisäysten jälkeen liuokset termostoitettiin 45°C lämpötilaan vesihauteeseen ja annettiin liueta välillä sekoittaen, kunnes kaikki näkyvä kiintoaine oli liennut. Tämän jälkeen ne termostoitettiin 25°C lämpötilaan. Suodatetusta ylitteestä analysoitiin ICP:llä kaliumin, alumiinin ja fosforin määrät.

Silminnähten liuoksissa oli havaittavissa sameuseroja ja niiden turbiditeetti mitattiin. Myös liuosten pH:t mitattiin. Tulokset taulukossa löytyvät alla olevasta taulukosta 2.

Taulukko 2. Sameus ja pH.

Näyte nro	Sameus (NTU)	pH
0	25,4	3,05
1	33,2	3,07
2	36	3,08
3	101	3,08
4	76,5	3,08
5	58,5	3,06
6	115	3,07

6.2 ICP Tulokset

6.2.1 Referenssiliuosten pitoisuudet

Taulukko 3. Referenssiliuokset.

Näyte	Al ₂ (SO ₄) ₃ (g/l)	K ₂ SO ₄ (g/l)	NH ₄ H ₂ PO ₄ (g/l)	Al (g/l)	Al (%)	K (g/l)	K (%)	P (g/l)	P (%)
RA	1	0	0	0,088	8,8	0	0	0	0
RK	0	1	0	0		0,44	44	0	0
RM	0	0	1	0		0	0	0,28	28

Referenssiliuosten tarkoituksena oli selvittää kuinka paljon merkitseviä aineita on 1g:ssa kutakin valmennuskemikaalia, kun ne ovat täysin liuenneina. Tulokset ovat hyödynnettävissä koeliuosten pitoisuuksia arvioitaessa.

Laskettiin teoreettiset maksimimäärät alumiinille, kaliumille ja fosforille koeliuoksissa, mikäli ne kaikki liukenisivat täydellisesti.

$$0,088 * 1,011g = 0,089g \text{ alumiinia}$$

$$0,44 * 12g = 5,28g \text{ kaliumia}$$

$$0,28 * 9,515g = 2,66g \text{ fosforia}$$

6.2.2 Koeliuosten pitoisuuksien taulukot

Näyte 0. Vesimäärä 100ml			
Määrittäminen	Tulos (g/l)	Tulos (g/100ml)	Liuenut (%)
Al	0,78	0,078	87,64
K	48	4,8	90,90
P	25	2,5	93,98

Näyte 1. Vesimäärä 110ml			
Määrittäminen	Tulos (g/l)	Tulos (g/110ml)	Liuenut (%)
Al	0,73	0,08	89,88
K	44	4,84	91,66
P	23	2,53	95,11

Näyte 2. Vesimäärä 120ml			
Määrittäminen	Tulos (g/l)	Tulos (g/120ml)	Liuenut (%)
Al	0,69	0,083	93,25
K	41	4,92	93,18
P	21	2,52	94,73

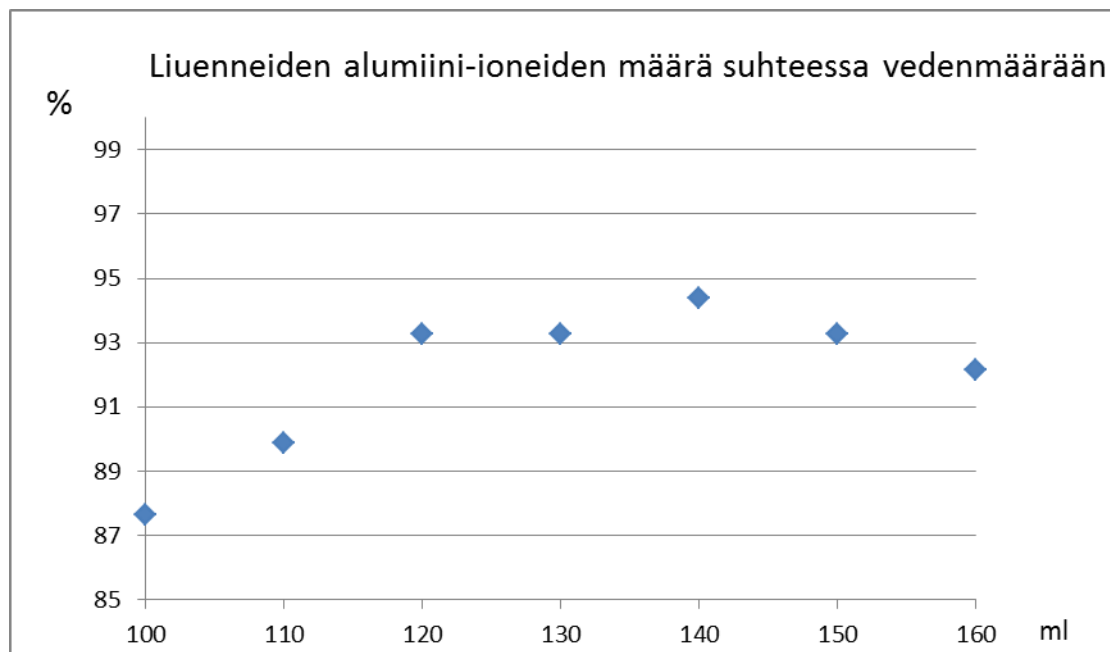
Näyte 3. Vesimäärä 130ml			
Määrittäminen	Tulos (g/l)	Tulos (g/130ml)	Liuenut (%)
Al	0,64	0,083	93,25
K	38	4,94	93,56
P	20	2,6	97,74

Näyte 4. Vesimäärä 140ml			
Määrittäminen	Tulos (g/l)	Tulos (g/140ml)	Liuenut (%)
Al	0,6	0,084	94,38
K	36	5,04	95,45
P	18	2,52	94,73

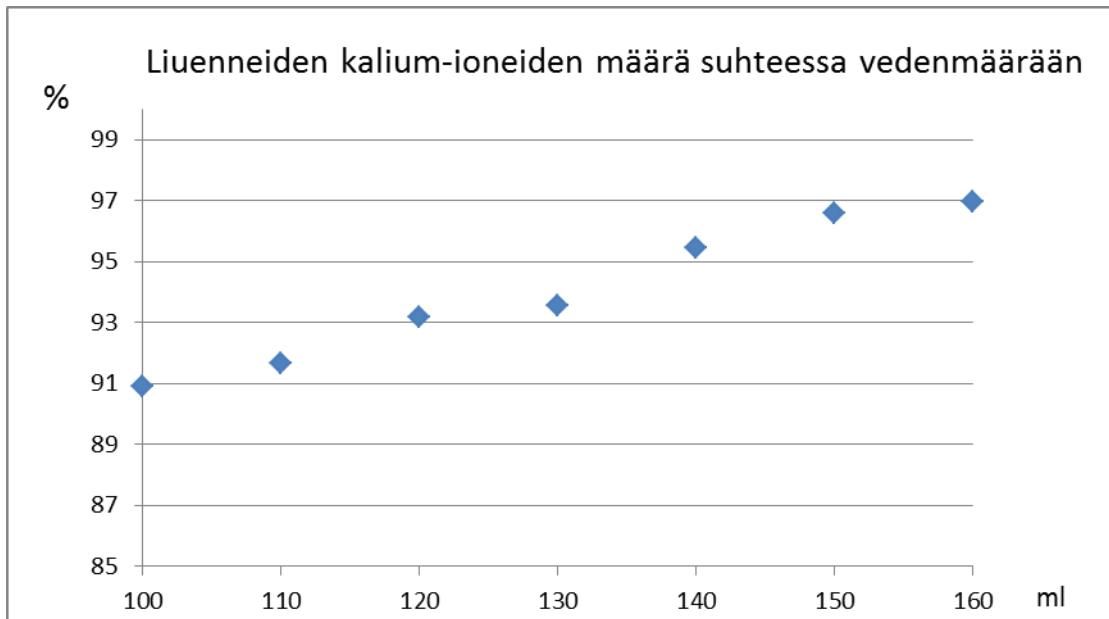
Näyte 5. Vesimäärä 150ml			
Määrittys	Tulos (g/l)	Tulos (g/150ml)	Liuenut (%)
Al	0,55	0,083	93,25
K	34	5,1	96,59
P	17	2,55	95,86

Näyte 6. Vesimäärä 160ml			
Määrittys	Tulos (g/l)	Tulos (g/160ml)	Liuenut (%)
Al	0,51	0,082	92,13
K	32	5,12	96,96
P	16	2,56	96,24

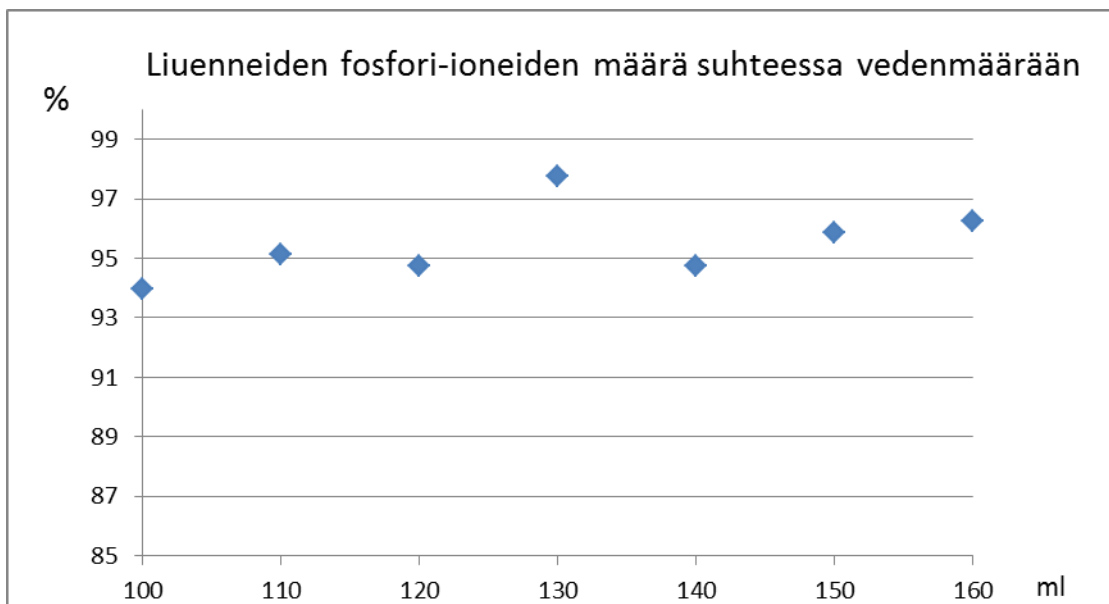
6.2.3 Koeliuosten pitoisuuksien kuvaajat



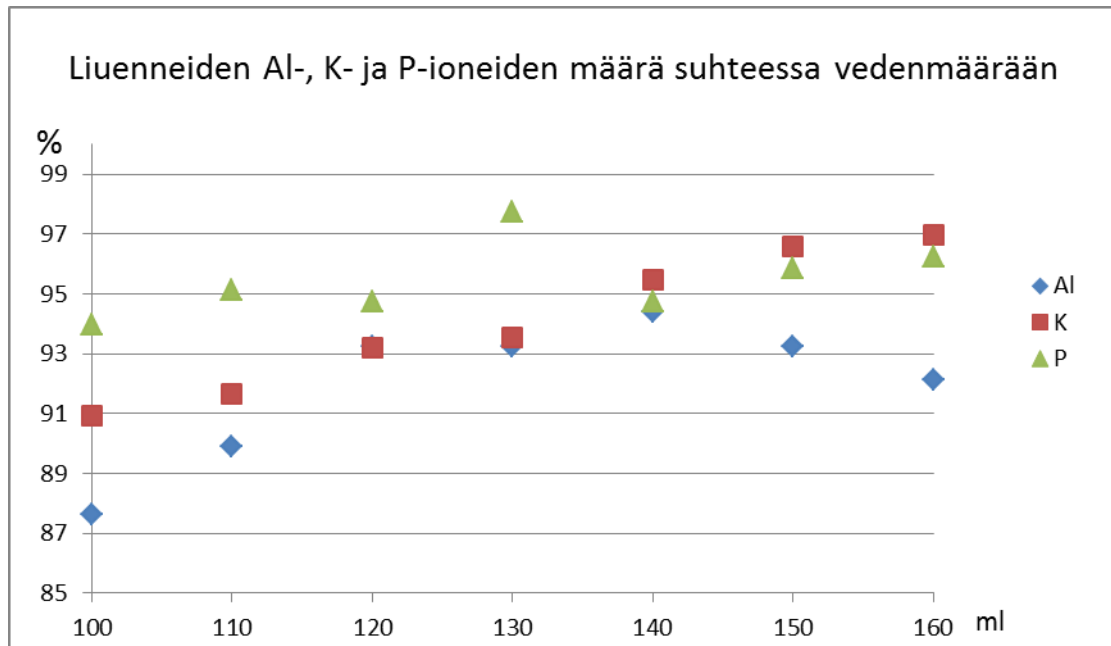
Kuvaaja 1. Alumiini.



Kuvaaja 2. Kalium.



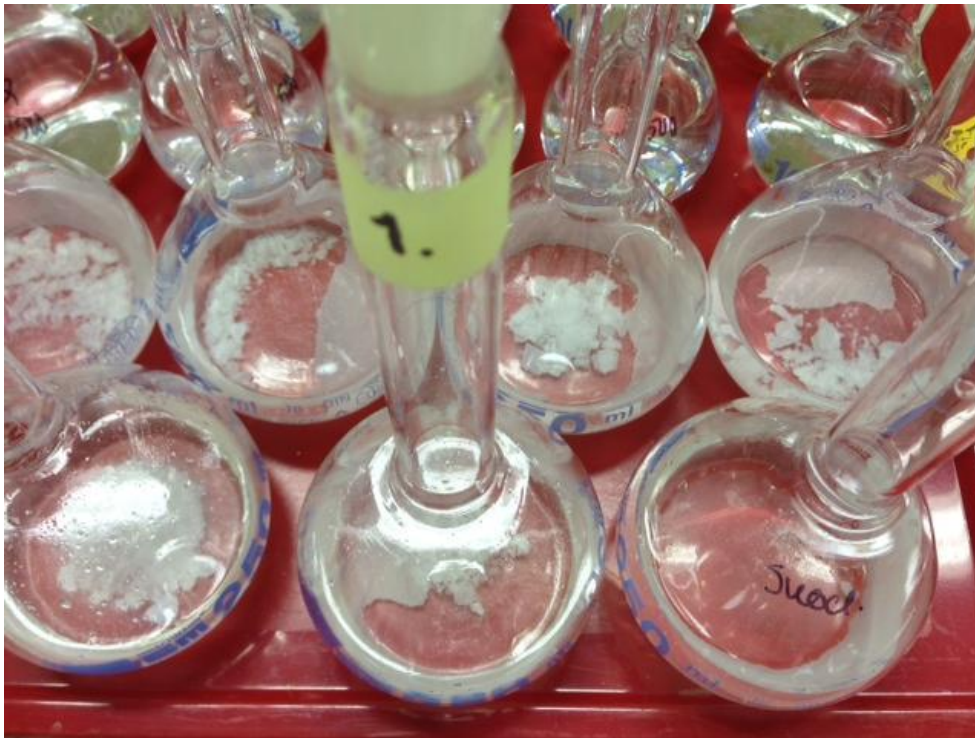
Kuvaaja 3. Fosfori.



Kuvaaja 4. Al, K ja P.

6.2.4 Havainnot

Hieman yllättäen kaikissa vesimäärissä valmennuskemikaalit saatiin liukenemaan suhteellisen vaivattomasti. Koeliuoksissa havaittiin kuitenkin eroja sameudessa välittömästi liuotuksen jälkeen. Liuoksen ikäännyttyä noin 24h, mittapullojen pohjalle oli muodostunut valkoinen veteen liukenematon sakka, joten voitiin todeta, että liuokset eivät olleet stabiileja. Veden määrällä ei näyttänyt olevan vaikutusta muodostuneen sakan määrään, koska sitä esiintyi jokaisessa näytteessä. Sakan muodostumisen takana oli alumiinisulfaatti, jota tavanomaisesti käytetään juuri vedenpuhdistuksessa saostuskemikaalina.



Kuva 9. Koeliuosten sakka.

Jätettäessä alumiinisulfaatti pois seoksesta, sakkaa ei ilmennyt ja liuos oli stabiili. Veteen liuotettuna yksistään alumiinisulfaatti ei myöskään aiheuttanut sameutta. Muodostuneen sakan koostumusta analysoitiin ICP:llä. Sakan painosta 13,9% oli fosforia, 6,5% alumiinia ja 5,6% kaliumia. Myös hyvin pieniä määriä epäpuhtauksia havaittiin, mutta ne jätettiin tässä kohtaa huomioimatta. Alkuperäiset tulosraportit löytyvät työn lopusta liitteinä 2, 3.

Sakan välittömään muodostumiseen pystyttiin koeolosuhteissa kuitenkin hieman vaikuttamaan. Mikäli kemikaalit liuotettiin veteen yksikerrallaan, saatiin kirkas liuos, joka sakkaantui ikääntyessään. Lisäämällä kaikki kemikaalit kerralla, liuokseen muodostui välittömästi huomattava sameus. Aiemmissa kokeissa oli havaittu, että alentamalla liuoksen pH:ta oli mahdollista vähentää muodostuvan sakan määrää. Tutkimuksissa pH 2.8 oli todettu edulliseksi ja hyödylliseksi. Tämä saavutettiin pienellä rikkihappolisäyksessä, valmennusliuoksen alkuperäisen pH:n ollessa noin 3. Sakka saatiin myös kokonaan häviämään, mikäli pH tuotiin 0:llaan. Tätä ei kuitenkaan voi prosessin kannalta suositella.

6.3 Laboratoriokalsinoinnit

Liuospohjaisten valmennuskemikaalien toimivuutta haluttiin tutkia suorittamalla laboratoriokalsinointikokeita. Laboratoriokalsinoinnissa pyritään simuloimaan prosessia ja tutkimaan valmennuskemikaalien toimivuutta pigmentissä. Erityisenä kiinnostuksen kohteena oli sameuden/sakan vaikutus kalsinointiin. Kalsinoiteja suoritettiin yhteensä kolme kappaletta ja kalsinoitavat pigmentit valmennettiin kolmella eri tavalla. Samealla liuoksella, kirkkailla liuoksilla, jossa alumiinisulfaatti lisättiin erikseen ja kaliumsulfaatti ja MAF yhdessä, sekä myös laboratorion omilla tarkistetuilla referenssiluoksilla. Referenssikalsinointiin alumiinia ei lisätä. Kalsinoinnit suoritti Sachtleben Pigments Oy:n Porin tehtaan tutkimuslaborantti Mari Turpeinen.

6.4 Laboratoriokalsinoinnin työvaiheet

6.4.1 Kuiva-ainepitoisuus

Kalsinoitavan pigmentin kuiva-ainepitoisuus määritettiin hehkuttamalla pigmenttiä 1h:n ajan 900°C asteen lämpötilassa. Näytettä jäähdytettiin 1h:n ajan. Kvartsimaljaan punnittiin n. 20g hehkutettua pigmenttiä, jota kuivattiin lämpökaapissa 105°C lämpötilassa n. 16h. Lopulta näytettä jäähdytettiin eksikaattorissa 1h ja punnittiin. Kuiva-ainepitoisuus laskettiin massojen erotuksesta suhteessa alkuperäiseen massaan.

Kuiva-ainepitoisuuden tai toisin sanoen TiO₂-pitoisuuden avulla laskettiin tarvittavien valmennuskemikaalien määrät pigmenttilietteen valmentamista varten. /13/

6.4.2 Valmennetun massan kuivaus

Valmennuskemikaalien lisäyksen jälkeen pigmenttiliete kuivattiin Sarlin 160x1000 pyörivässä kuivausuunissa. Pigmenttilietettä ei suodatettu ennen kuivausta. Lietettä punnittiin 400g kvartsisylinteriin, ja pyöritettiin vaakatasossa sisäpinnan kostuttamiseksi. Uunin lämpötila oli 240°C ja kuivausaika 2h. /14/



Kuva 10. Sarlin 160x1000 pyörivä kuivausuuni.

6.4.3 Kalsinointi laboratorio-olosuhteissa

Kalsinointisylinteriin punnittiin 20g kuivattua pigmenttiä. Uunin pyörimisnopeus säädettiin nopeuteen 9r/min ja lämpötila 950°C asteeseen. Sylinteri asetettiin Carbolite CTF/1200 uuniin siten, että sylinterin suuaukko oli uunin suun tasolla, kolmen minuutin päästä sylinteriä työnnettiin 15cm syvemmälle. Edelleen kolmen minuutin kuluttua sylinteri työnnettiin varsinaiseen kalsinointikohtaan. Sylinterin paikallaan pysyminen varmistettiin työntösauvojen avulla. Tämän jälkeen uunin pyörintänopeus säädettiin nopeuteen 4r/min. Kalsinointiaika oli 1,5h siitä hetkestä, kun sylinteri oli asetettu kalsinointikohtaan. Kalsinointiajan päättyessä uunin pyörimisnopeus nostettiin jälleen 9r/min. Sylinteri työnnettiin uunin suuaukon ja kalsinointikohdan puoliväliin, jossa se oli 15min. Sylinteri työnnettiin edelleen ulostulon suuaukolle 15min ajaksi ennen kalsinoinnin lopullista päättymistä. /15/



Kuva 11. Carbolite CTF/1200 pyörivä kalsinoituuni.

6.5 Liuoslaskut

Onnistuneen kalsinoinnin edellytyksenä on pigmentin onnistunut valmennus halutuilla kemikaaleilla. Kemikaalimäärien tulee olla mahdollisimman tarkat. Alla olevien laskujen avulla määritettiin oikeat kemikaalimäärät käyttämällä prosessissa käytettäviä teknisiä valmennuskemikaaleja.

Hehkutusjäännöksen avulla laskettu pigmentin TiO_2 -pitoisuus oli näytteessä 32,48%. Tällä lukuarvolla kerrottiin valmennettavan anataasimassan paino, josta edelleen laskettiin tarvittavien valmennuskemikaalien tarve.

Valmennettavien anataasimassojen painot:

1. 361,71g (Kaikki kemikaat yhdessä valmennusliuoksessa, samea liuos)
2. 362,93g (Kaliumsulfaatti ja MAF yhdessä, alumiinisulfaatti erikseen, ei sameutta)
3. 372,50g (Referenssivalmennus, laboratorion liuokset, ei alumiinia)

Alla laskutoimitukset 1. pigmenttimassan valmistukseen tarvittavista kemikaalimääristä.

TiO₂ määrä 1. näytteessä:

$$0,3248 \times 361,71g = 117,48g$$

Oksidien lisäysprosentit:

$$0,23\% \text{ K}_2\text{O}$$

$$0,33\% \text{ P}_2\text{O}_5$$

$$150\text{ppm Al}_2\text{O}_3$$

Selvyyden vuoksi lisäysprosentit muutettiin puhtaiksi K-, P- ja Al-lisäysprosentteiksi, jotta voitiin hyödyntää ICP-analyysien referenssiluostien pitoisuuksien tuloksia. Uudet lisäysprosentit laskettiin moolisuhteiden avulla.

Moolimassat:

$$\text{K} = 39,09\text{g/mol}$$

$$\text{P} = 30,97\text{g/mol}$$

$$\text{Al} = 26,98\text{g/mol}$$

$$\text{O} = 15,99\text{g/mol}$$

$$\text{K}_2\text{O} = 97,17\text{g/mol}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 141,89\text{g/mol}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 101,93\text{g/mol}$$

Moolisuhteet:

$$\text{K}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,8302$$

$$\text{P}_2/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,4365$$

$$\text{Al}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5293$$

Uudet lisäysprosentit:

$$0,23\% \times 0,8302 = 0,1909\% \text{ K}$$

$$0,33\% \times 0,4365 = 0,1449\% \text{ P}$$

$$150\text{ppm} \times 0,5293 = 79,39\text{ppm Al}$$

Teknisten kemikaalien pitoisuudet g/1g kemikaalia (ICP):

$$0,44\text{g K} / 1\text{g K}_2\text{SO}_4$$

$$0,28\text{g P} / 1\text{g NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$$

$$0,088\text{g Al} / 1\text{g Al}_2(\text{SO}_4)_3$$

1. näytettä varten valmennuskemikaalia valmistettiin 100ml, josta valmennukseen käytettiin 10ml. Kemikaalien määrät laskettiin seuraavalla kaavalla:

$$\text{Kemikaalimäärä (g)} = \frac{\text{TiO}_2 \text{ (g)} \times \text{lisäys\%}}{\text{Teknisen kemikaalin pitoisuus}} \times 10$$

Lasketaan tarvittavat kemikaalimäärät 1. näytettä varten.

$$\frac{117,48\text{g} \times 0,001909}{0,44\text{g} / 1\text{g K}_2\text{SO}_4} \times 10 = 5,095\text{g kaliumsulfaattia}$$

$$\frac{117,48\text{g} \times 0,001449}{0,28\text{g} / 1\text{g NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4} \times 10 = 6,079\text{g monoammoniumfosfaattia}$$

$$\frac{117,48\text{g} \times 79,39 \times 10^{-6}}{0,088\text{g} / 1\text{g Al}_2(\text{SO}_4)_3} \times 10 = 1,059\text{g alumiinisulfaattia}$$

Kaikki kemikaalit punnittiin 100ml:n mittapulloon, joka täytettiin TS-vedellä merkkiin. Liuoksen annettiin ikääntyä noin tunnin verran sameuden maksimoimiseksi. Valmennukseen käytettiin 10ml liuosta.

Kemikaalimäärät 2. näytettä varten:

$$5,114\text{g kaliumsulfaattia}$$

$$6,100\text{g monoammoniumfosfaattia}$$

$$1,063\text{g alumiinisulfaattia.}$$

Kaliumsulfaatti ja monoammoniumfosfaatti punnittiin 100ml mittapulloon, joka täytettiin TS-vedellä merkkiin. Alumiinisulfaatti punnittiin erikseen omaan 100ml mittapulloon ja täytettiin TS-vedellä merkkiin. Molempia liuoksia käytettiin valmennuksessa 10ml kutakin.

Referenssivalmennuksessa käytettiin laboratorion omia tarkistettuja valmennusliuoksia, joiden kaliumoksidi- ja fosforioksidipitoisuus tiedettiin. Alumiinia ei lisätä referenssivalmennuksessa.

6.6 Laboratoriokalsinoinnin analyysimenetelmät

6.6.1 Röntgenfluoresenssi

Menetelmä perustuu näytteen alkuaineiden aiheuttaman kullekin alkuaineelle ominaisen fluoresenssisäteilyn intensiteetin mittaamiseen. Säteilyä syntyy, kun näytettä säteilytetään röntgensäteillä ja sen intensiteetti on verrannollinen kyseisen alkuaineen pitoisuuteen näytteessä. Määritysmenetelmä soveltuu hyvin pigmentin pinnoitteiden analysointiin. Määritettävät aineet ilmoitetaan oksideina ja niiden määrä näytteessä painoprosentteina tai massakonsentraationa mg/kg. /16/

6.6.2 Briketti

Analysoitavasta pigmenttijauheesta puristetaan hydraulisella puristimella näytebriketti, josta mitataan värimittarin avulla pigmentin kirkkaus, sävy ja/tai valonherkkyys. Kirkkaus/sävy-määrittämissä käytetään spektrofotometriä. Arvot ilmoitetaan CIE-järjestelmän mukaisina L^* , a^* , b^* - arvoina. Pigmentin kirkkauden ilmoittaa L^* välillä 0-100 (0 = musta, 100 = ideaalivalkoinen). Pigmentin värisävyn ilmoittaa a^* punainen-vihreä suunnassa siten, että (+)-merkki tarkoittaa punaisuutta ja (-)-merkki vihreyttä. Keltainen-vihreä värisävyn kertoo akselilla b^* samalla tyylillä, kuin a^* -arvo. /17/

6.6.3 TSM-menetelmä

TSM-menetelmällä tarkoitetaan SFM-spektrin määrittystä PC-ohjatulla SFM-mittausjärjestelmällä ja sitä seuraavalla TSM-laskennalla. Menetelmä laskee tarkkaa valonsirontateoriaa (ns. T-matriisia) hyväksikäyttäen pigmenttipartikkeleiden hiukaskoot ja jakaumat, sekä muita matemaattisia suureita, kuten aggregaattipitoisuuden, laskennalliset vaalennuskyky-, alisävy- ja kiiltoarvot. /18/

6.7 Laboratoriokalsinoinnin tulokset ja pohdinta

Tulosraportit löytyvät työn lopusta liitteinä 4, 5 ja 6. Niiden suuren määrän ja monimutkaisten arvojen takia, tyydytään tässä kohtaa yksinkertaisempaan sanalliseen arvioon. Tuloksia käsiteltiin palaverissa 9.1.2014 ja laboratoriokalsinointien todettiin onnistuneen. Ainoastaan fosforioksidin arvot olivat koholla, koska korjauskerrointa ei oltu huomioitu valmennusliuosten valmistuksen aikana. Tämä ei kuitenkaan ollut haitallista. Valmennuskemikaalit toimivat pigmentissä odotusten mukaisesti sakan läsnä ollessa ja ilman sitä. Vaikkakin sakka todettiin tutkimuksissa harmittomaksi pigmentin kalsinoitumisen suhteen, se ei kuitenkaan välttämättä ole sitä prosessin kannalta. Kumuloituessaan sakka saattaa aiheuttaa ongelmia putkistoissa, pumpuissa, virtausmittareissa ja reaktoreissa ym.

6.8 Prosessikoeajo

Onnistuneiden laboratoriokalsinointien johdosta 9.1.2014 palaverissa päätettiin suorittaa prosessikoeajo 21.1.2014. Koeajossa haluttiin kokeilla liuos pohjaisten valmennuskemikaalien toimivuutta käytännön ympäristössä. Koeajosuunnitelma löytyy työn lopusta liitteenä 7.

6.8.1 Valmennusliuokset

Valmennuskemikaaliliuokset sekoitettiin koeajoa edeltävä päivänä. Kaliumsulfaatti ja maf yhdessä ja alumiinisulfaatti erikseen omana liuksena, jotta välttyttiin sakan muodostumiselta.

Kaliumsulfaatin ja maf:in liuosta varten valmennussäiliöiden viereen toimitettiin 1000l:n kontti, joka oli varusteltu konttisekoittajalla. Käytössä oli myös vaa'alla varustetut pumppukärryt ja virtausmittarilla varustettu konttipumppu, jotta lisätyn veden määrää pystyttiin seuraamaan riittävällä tarkkuudella. Konttiin punnittiin ensin noin 1000l lämmitettyä ~45°C VKE vettä, jota käytetään pääosin jälkipesun pesuvedenä ja raaka-aineiden liuotuksessa. Lämmitettyä, kemiallisesti puhdistettua vettä (VKE), saadaan suihkujauhatuksen 3 ja 4 tehtaan kalsinointikaasujen jätelämmön talteenoton (JTO1) kautta. Veden lisäyksen jälkeen veden pinnankorkeus merkittiin ylös konttiin. Konttiin lisättiin edelleen 120kg teknistä kaliumsulfaattia ja 95,16g monoammoniumfosfaattia. Kemikaalimäärien suhteen käytteen samoja pitoisuuksia, jotka todettiin toimiviksi ICP-analyyseissä. Pinnankorkeuden muutos mitattiin kemikaalilisäysten jälkeen, jotta saatiin laskettua tilavuuden muutoksen kautta liuoksen kokonaistilavuus. Kemikaalilisäys kasvatti sekulin tilavuutta noin 80l eli kokonaistilavuus oli nyt noin 1080l. Laskennallisesti liuoksen kaliumsulfaattipitoisuus oli noin 111,1g/l ja maf-pitoisuus 88,1g/l valmennusliuosta. Liuoksen annettiin sekoittua varmuuden vuoksi noin 2h ajan, jonka jälkeen liuoksesta toimitettiin näyte laboratorioon, jossa siitä arvioitiin kalium-, fosforioksidipitoisuudet käytännön mukaisesti. /20/

Koeajopäivänä sekulin pitoisuutta jouduttiin kuitenkin hieman korjaamaan monoammoniumfosfaatin osalta 17.1 muuttuneen valmennusreseptin johdosta, koska K_2O -arvot uuninpoistossa olivat olleet koholla jo pidemmän aikaa. Sekuliin lisättiin 1.8kg MAF:ia hyvissä ajoissa ennen valmennusta, jotta se ehti sekoittua kunnolla. Liuoksen MAF-pitoisuus nostettiin tällä toimenpiteellä 88,1g/l -> 89,8g/l, jotta pystyttiin seuraamaan käytössä olevan reseptin pitoisuuksia.

Alumiinisulfaattiliuosta varten tyydyttiin 55l muovisäiliöön. Säiliöön annosteltiin konttipumpun avulla tasan 30l VKE-vettä ja vedenpinta merkittiin säiliöön. Vesi

kaadettiin pois ja annosteltiin 9kg teknistä alumiinisulfaattia ja vettä lisättiin merkittyyn rajaan asti. Alumiinisulfaattiliuoksen pitoisuudeksi saatiin näin riittävällä tarkkuudella noin 300g/l. Valmennusliuoksesta toimitettiin näyte laboratorioon alumiinioksidipitoisuuden analysointia varten. Valmennusliuosten oksidipitoisuuksien analyysitulokset löytyvät liitteenä 8 työn lopusta.



Kuva 12. Koeajon valmennuslaitteisto.

6.8.2 Työvaiheet ja analysointi

Kemikaalien annostelussa luotettiin pääasiassa konttivaa'an antamiin tietoihin valmennuskemikaalikontin painonmuutoksista, sillä konttipumpun annostelijan virtausmittarissa ilmeni odottamattomia ongelmia ja vaihtoehtoista konttipumppua ei ollut käytettävissä. Kaliumsulfaatti/maf- valmennusliuoksen tiheys selvitettiin punnitsemalla 5l liuosta isossa dekanterissa ja laskemalla tiheydeksi saatiin 1,116kg/l. Alumiinisulfaattivalmennusliuos annosteltiin kätevästi käsin ison dekanterin avulla määrien ollessa alle 10l/valmennuspanos.

Kaikista kolmesta valmennuspanoksesta mitattiin standardoidusti sakeus, jonka mukaan seurattiin voimassa olevaa valmennusreseptiä. Alla olevassa taulukossa näkyvät panosten sakeudet ja lisätyt valmennusliuosmäärät. Noin 4 tuntia ensimmäisestä valmennuksesta suotimelta toimitettiin kakkunäyte käyttölaboratorioon analysoitavaksi, jotta saatiin osviittaa käytettyjen kemikaalimäärien oikeellisuudesta ja siitä, ettei liuos pohjainen valmennus edesauttanut kemikaalien poistumista suodosten mukana pois pigmentistä.

Taulukko 4, Pigmentin sakeus ja kemikaalimäärät.

Sakeus (g/kg)	K ₂ SO ₄ (kg)	NH ₄ H ₂ PO ₄ (kg)	Al ₂ (SO ₄) ₃ (kg)	K/M-liuos (l)	A-liuos (l)
394	30,78	24,9	2,65	277	8,83
392	30,63	24,78	2,64	275	8,8
404	31,56	25,54	2,72	284	9

6.9 Prosessikoeajon tulokset

Prosessikoeajo onnistui odotusten mukaisesti, eikä uuninpoiston pigmenttinäytteissä havaittu mainittavia muutoksia. Valmennuskemikaalien oksidipitoisuudet pigmentissä säilyivät raja-arvojen määrittämissä lukemissa. Valmennuskemikaaleja ei myöskään poistunut tarpeettomasti suodosten mukana. Kaikki uuninpoiston tulokset ja kakkunäytteen valmennuskemikaalipitoisuudet löytyvät työn lopusta liitteinä 9 ja 10.

7 TULOSTEN ARVIOINTI

Mittaustulosten luotettavuuteen ovat työn aikana vaikuttaneet useat eri asiat ja tietenkin inhimillisuus. Työssä on pyritty käyttämään erityistä huolellisuutta mittausten ja työn suorittamisen osalta. Mittaus ja analysointi eivät ole koskaan täydellisen tarkkaa laitteistoiden aiheuttamien virhearvojen takia, tämä ei kuitenkaan ole haitallista mittavirheiden yleisesti ollessa häviävän pieniä. Tulosten tarkkuuteen voidaan yleisesti ottaen olla tyytyväisiä.

8 YHTEENVETO

Kaiken kaikkiaan voidaan todeta tulosten olevan positiivisia liuos pohjaisen valmennuskemikaalien käytön kannalta. Valmennuskemikaalit saatiin helposti liukenemaan keskenään ja kaikki kalsinointitulokset olivat onnistuneita. Huomion arvoinen asia kuitenkin oli alumiinisulfaatin aiheuttama sameus valmennusliuoksessa, mikäli kaikki kemikaalit liuotettiin samaan liuokseen. Sakan haitallisuutta prosessin kannalta ei tutkittu, mutta suositeltavaa olisi käyttää valmentamiseen erillistä alumiinisulfaattiliuosta, jotta sakan muodostumiselta vältytään. Kumuloituessaan sakka saattaisi aiheuttaa ongelmia putkistoissa ja pumpuissa pidemmällä aikavälillä.

Anataasivalmennuksen prosessin kehittäminen liuos pohjaiseksi mahdollistaisi kohteen automatisoinnin ja vähentäisi inhimillisten muuttujien määrää taaten näin tasaisemman lopputuotteen vähemmällä vaivalla. Etuna voidaan mainita myös lyhyempi sekoitusaika valmennussäiliössä. Pigmenttilietteen laimenemista voidaan kompensoida Moore:lla ennen valmennusta.

Rahallisesti ajateltuna muutosten tekeminen ei vaadi kohtuuttomia investointeja. Raaka-aineliuottamalla on tarvittavat laitteistot kaliumsulfaatti/maf-sekulin valmistamiseen ja alumiinisulfaattiliuosta tehtaalla on saatavissa. Suurimmat menoerät aiheutuvat valmennuskemikaalien varastosäiliöistä, pumpuista, virtausmittareista ja putkistomuutoksista. Mitään konkreettista estettä toteutukselle ei työn aikana havaittu.

LÄHTEET

1. Evilahiti, T. FINNTITAN pigmentit ja niiden valmistus Porissa, Pori: Paino-
rauma Oy. 5/1990
2. Huidalahti, J. TiO₂ –Pigmenttien valmistaminen KEMIRA OY:n Vuorikemi-
an tehtailla, Pori: 12/1987.
3. Sachtleben pigments Oy:n www-sivut 2013. Viitattu 14.10.2013. Saatavissa:
<http://www.sachtleben.de/index.php?id=850>
4. Pihkala, J. Prosessitekniikka Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit,
Tampere: Juvenes Print, 2011
5. Vartiainen, P. Työohje, Anataasin ja rutiilin valmennus. Sachtleben Pigments
Oy:n sisäinen julkaisu 2009.
6. Martikainen, K. Työohje, Valmennus. Sachtleben Pigments Oy:n sisäinen julkai-
su 2010.
7. Hudson, J & Pendergrast, R. 1977. US 4009245 A, Process for the manufac-
ture of monoammonium phosphate. 1977. Saatavissa:
<http://www.google.com/patents/US4009245>
8. Pihkala, J. Kaliumsulfaatin valmistus. Prosessitekniikan Yksikköprosessit ja
Prosessitekniikan kokonaisprosessit - oppikirjoja täydentävät WWW-sivut.
2011. Viitattu 31.1.2014. Saatavissa: [http://prosessitekniikka.kpedu.fi/index-
kp-kp.htm](http://prosessitekniikka.kpedu.fi/index-kp-kp.htm)
9. Pihkala, J. Alumiinisulfaatin valmistus. Prosessitekniikan Yksikköprosessit ja
Prosessitekniikan kokonaisprosessit - oppikirjoja täydentävät WWW-sivut.
2011. Viitattu 31.1.2014. Saatavissa: [http://prosessitekniikka.kpedu.fi/index-
kp-kp.htm](http://prosessitekniikka.kpedu.fi/index-kp-kp.htm)
10. Fabricius, Liukkonen & Sundholm. 1994. Fysikaalisen kemian taulukoita. 8.
muuttumaton painos. Helsinki: Hakapaino.
11. Heurlin, K. Työohje, Valmennuskemikaalien valmistus. Sachtleben Pigments
Oy:n sisäinen julkaisu 2011.
12. Boss, C. & Fredeen, K. 1999. Concepts, Instrumentation, and Techniques in
Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Second Edition.
USA: Perkin-Elmer Corporation.
13. Martikainen, K. Työohje, Titaanidioksidipigmenttimassan kuiva-aineen ja
hehkuusjäännöksen määrittäminen. Sachtleben Pigments Oy:n sisäinen julkaisu
2011.

14. Martikainen, K. Työohje, Valmennetun massan kuivaus laboratorion pyörivällä kuivausuunilla. Sachtleben Pigments Oy:n sisäinen julkaisu 2012.
15. Martikainen, K. Työohje, Kalsinointi laboratorion pyörivällä kalsinointiuunilla. Sachtleben Pigments Oy:n sisäinen julkaisu 2010.
16. Mäkelä, E. Työohje, TiO₂- tuotteiden ja - lietteiden röntgenfluoresenssimäärittäykset. Sachtleben Pigments Oy:n sisäinen julkaisu 2012.
17. Hovi, M. Työohje, Kirkkauden, sävyn ja valonherkkyyden määrittäminen värimittarilla TiO₂- pigmentistä. Sachtleben Pigments Oy:n sisäinen julkaisu 2011.
18. Jalava, J & Vallinen, I. Työohje, Hienousasteen sekä laskennallisten alisävyn ja vaalennuskyvyn määrittäminen spektrofotometrisesti TiO₂- pigmentistä TSM-menetelmällä. Sachtleben Pigments Oy:n sisäinen julkaisu 2010.
19. Kallioinen, J. Työohje, Valmennuskemikaalikoetta anataasille. Sachtleben Pigments Oy:n sisäinen julkaisu 2012.
20. Weman, O. Työohje, Kalsinointikaasujen jätelämmön talteenotto 490-veisiin. Sachtleben Pigments Oy:n sisäinen julkaisu 2013.

LIITELUETTELO

- Liite 1: Anataasilaskuri
- Liite 2: ICP-OES Koeliuosten pitoisuudet, 2 sivua
- Liite 3: ICP-OES Koeliuosten sakan pitoisuudet
- Liite 4: Laboratoriokalsinoinnin pinnoitteet
- Liite 5: Laboratoriokalsinoinnin brikitit
- Liite 6: SFM-tulokset, 8 sivua
- Liite 7: Koeajosuunnitelma, 5 sivua
- Liite 8: Koeajoliuosten pitoisuudet
- Liite 9: Anataasivalmennuksen koeajon kakkunäyte
- Liite 10: Anataasivalmennuksen koeajon uuninpoiston näytteet

Anataasilaskuri

Poistettu

ICP-OES Koeliuosten pitoisuudet

TULOSILMOITUS

Sivu 1/2

Analyysipalvelu

25.11.2013

TA05235

Tilaja: Tuomala Risto Tilauspvm: 20.11.2013

Näytesarja: Ari Hakasalo
 RA Al₂(SO₄)₃
 RK K₂SO₄
 RM NH₄H₂PO₄
 0
 1
 2
 3
 4
 5
 6

TULOKSET

	Määrittys	Tulos
RA Al ₂ (SO ₄) ₃	Al	0,088 g/l
RK K ₂ SO ₄	K	0,44 g/l
RM NH ₄ H ₂ PO ₄	P	0,28 g/l
0	Al	0,78 g/l
	K	48 g/l
	P	25 g/l
1	Al	0,73 g/l
	K	44 g/l
	P	23 g/l
2	Al	0,69 g/l
	K	41 g/l
	P	21 g/l
3	Al	0,64 g/l
	K	38 g/l
	P	20 g/l
4	Al	0,60 g/l
	K	36 g/l
	P	18 g/l
5	Al	0,55 g/l
	K	34 g/l
	P	17 g/l
6	Al	0,51 g/l

ICP-OES Koeliuosten pitoisuudet

TULOSILMOITUS

Sivu 2/2

K	32 g/l
P	16 g/l

Hyväksyjä:

pvm



Tuomala Risto

Laboratoriokalsinoinnin pinnoitteet

12/19/2013 11:17:46 AM

PAAnalytical
Results quantitative - Wastebasket

Selected archive: Wastebasket
 Number of results selected: 3

Seq.	Sample name (1-7)	Meas. date/time	Norm. factor	Sum of conc. (%)	Result type	Al ₂ O ₃ Al (%)	ZnO Zn (%)	SiO ₂ Si (%)	TiO ₂ Ti (%)	Sb ₂ O ₃ Sb (%)	P ₂ O ₅ P (%)	ZrO ₂ Zr (%)	Nb ₂ O ₅ Nb (%)	Fe ₂ O ₃ Fe (ppm)	K ₂ O K (%)
1	1 Anataasi, valon kemikaali-kokeita	12/19/2013 10:55		99.998	Concentration	0.019	0.000	0.038	99.32	-0.003	0.382	0.008	0.0192	30.	0.213
2	2 2. (Al-enkteen)	12/19/2013 11:00		100.015	Concentration	0.017	0.000	0.041	99.33	-0.003	0.383	0.008	0.0191	18.	0.214
3	3 3. Referenssi	12/19/2013 11:05		100.017	Concentration	0.004	0.000	0.040	99.40	-0.003	0.333	0.008	0.0191	11.	0.217

Pinnoitteet / Ru2404, pigmentti
 1. Valm an-massa (K, P, Al) page 1 950°
 2. - - - (Al-enkteen) 950°
 3. Referenssi
 / Ari Hakasala 19.12.13 / Mari Turpeinen
 / SF 19.12.13

R% / Bruker / Anataasi-objekti / SF 19.12.13
 1. < 0,5 / R (0,42 / R)
 2. < 0,5 (0,32)
 3. 0,5 (0,50)

Laboratoriokalsinoinnin brikitit

Klab: Xrite-brikitit

TULOSTUS:
19.12.2013,10:25

I:\Xrite_klab\XRITE-RAPORTIT\Brikitit\19.12.2013_10.25.23_X200003673_03.xls

D65/10*18PIN	LodD	L*	b*	a*	X	Y	Z	XRisarja
40	1. VALM.ANAT.MASSA (KAIKKI YHDESSÄ)	99,238808	1,199469	-0,025810	92,942276	98,044281	103,311523	X200003673-40
41	2. VALM.ANAT.MASSA (AL ERIKSEEN)	99,248772	1,200081	-0,006465	92,977257	98,069725	103,337563	X200003673-41
42	3. REFERENSSI	98,981316	0,849961	-0,258875	92,190422	97,388527	103,163406	X200003673-42

SFM-tulokset

SFM-SPECTRUMS BY KEMIRA PORI/Phys-LAB 2001/1,AAL

=====

DATE: 19-12-2013 TIME : 13:15:38

Person:

*** NEW WATER-BASELINE (350-1100nm) WAS USED ***

DRY-METHOD:

#:	SAMPLE NAME/INFO:	WEIGHT(g):	FILE-NAME:
1	1.Valm. anat.massa(K,P,Al) 30s. Ari Hakasalo	0.1091	p1036594.sfm
2	1.Valm. anat.massa(K,P,Al) 60s. Ari Hakasalo	0.1095	p1036595.sfm
3	2.Valm. anat.massa(Al erikseen) 30s. Ari Hakasalo	0.1016	p1036596.sfm
4	2.Valm. anat.massa(Al erikseen) 60s. Ari Hakasalo	0.1118	p1036597.sfm
5	3. Referenssi 30s. Ari Hakasalo	0.1019	p1036598.sfm
6	3. Referenssi 60s. Ari Hakasalo	0.1050	p1036599.sfm

DIRECTORY-PATH FOR FILES= c:\analyysi\specdata\plxxxxxx.xxx

SFM-tulokset

Poistettu

SFM-tulokset

Poistettu

SFM-tulokset

Poistettu

SFM-tulokset

Poistettu

SFM-tulokset

Poistettu

SFM-tulokset

Poistettu

SFM-tulokset

Poistettu

**KOEAJOSUUNNITELMA:
ANATAASIN VALMENNUS LIUOKSILLA**

JAKELU

**T. Nieminen
R. Multisilta
J. Pärnänen
P. Vartiainen
A. Järvinen
K. Heurlin
Käyttöpäällikkö
Käyttölabora
L. Juhala
1. Kalsinoija
Unisuotimet**

SISÄLLYSLUETTELO

<u>1. KOEAJON TAVOITTEET</u>	60
<u>2. AJANKOHTA JA KOEAJOLINJA</u>	60
<u>3. VALMENNUSKEMIKAALIEN VALMISTUS JA VARASTOINTI</u>	60
<u>4. VALMENNUS</u>	60
<u>5. KALSINOINTI</u>	60
<u>6. KOEJOHENKILÖKUNTA</u>	61
<u>12.YMPÄRISTÖVAIKUTUSTEN JA TURVALLISUUSRISKIEN ARVIOINTI</u>	62

1. KOEAJON TAVOITTEET

Tavoitteena on varmistaa liuos pohjaisten valmennuskemikaalien toimivuus anataasivalmennuksessa. Valmennuskemikaalit ovat samoja (kaliumsulfaatti, maf, alumiinisulfaatti), mutta ne annostellaan veteen ennalta liuotettuina.

Kalium ja maf lisätään sekulina ja alumiini erillisenä liuksena. Koeajossa valmennuskemikaalien pitoisuudet eivät poikkea normaalista.

2. AJANKOHTA JA KOEAJOLINJA

- Koeajo suoritetaan tiistaina 21.1.2014 aamuvuoron aikana ja valmennuksia tehdään 3 kpl.
- Ajolinja:

Koeajolinja:
351.12 anataasin valmennussäiliö
354.13 suotimen syöttösäiliö
371.12 suodin
377.12 uuni

3. VALMENNUSKEMIKAALIEN VALMISTUS JA VARASTOINTI

Koeajoa varten valmistetaan maanantaina 20.1.2014 konttiin valmennussäiliöiden viereen kaliumsulfaatin ja maf:in sekuli. 120kg K₂SO₄ + 95,15kg MAF + noin 1000l lämmintä vettä. Liuoksen annetaan sekoittua noin tunnin ajan. Alumiinisulfaattiliuos valmistetaan erikseen 9kg AL₂(SO₄)₃ + noin 25l lämmintä vettä tai käytetään valmista alumiinisulfaattiliuosta. Valmennuskemikaaleista vietään näyte laboratorioon pitoisuuksien analysointiin. Kemikaalien säilyvyyden vuoksi konttien viereen toimitetaan pieni lämmitin.

4. VALMENNUS

Koeajossa suoritetaan 3 valmennusta. Valmennus suoritetaan lisäämällä kalium/maf sekulia ja alumiinisulfaattiliuosta reseptin mukaisesti. Valmennussäiliö 354.12 virutellaan puhtaaksi maanantaina 20.1.2014 ja tiistaiaamuun mennessä 12-suotimen syöttösäiliön 353.13 pinta tulee olla ajettu noin 20%:iin. Yhteensä valmennetaan 3 panosta. Kakkunäyte toimitetaan suotimelta laboratorioon pitoisuuksien analysointia varten ja korjataan reseptiä tarpeen vaatiessa. Ennen normaalivalmennukseen palaamista syöttösäiliön pinta ajetaan noin 20% tasolle.

5. KALSINOINTI

Uunilla normaali ohjaus & menettelyt. Uuninpoistosta normaalit näytteet.

6. KOEAJOHENKILÖKUNTA JA VASTUUT

Valmennus:

Ari Hakasalo (0400280488)
Lasse Juhala (050 532 9096)
Unisuodinten hoitaja

Ylimääräiset näytteet:

Ari Hakasalo
Lasse Juhala

12. YMPÄRISTÖVAIKUTUSTEN JA TURVALLISUUSRISKIEN ARVIOINTI

Arviointikohde: Valmennuskoeajo 12-uunilla
Arvioija: Joni Pärnänen, Tommi Nieminen, Pasi Vartiainen, Kai Heurlin
Pvm. 21.1.2014

Raaka-aineet:
Ei muutoksia kaupallisiin tuotteisiin verrattuna

Vesiensuojelu:
Ei muutoksia kaupallisiin tuotteisiin verrattuna

Ilmansuojelu:
Ei muutoksia kaupallisiin tuotteisiin verrattuna

Jätehuolto:
Ei muutoksia kaupallisiin tuotteisiin verrattuna

Energia:
Ei muutoksia kaupallisiin tuotteisiin verrattuna

Turvallisuus/Viranomaisluvut:
Ei muutoksia kaupallisiin tuotteisiin verrattuna

Tuotteen käyttö/Muut:

Koeajon hyväksyvät:

Tommi Nieminen

Joni Pärnänen

Jakelu:
Tuoteturvallisuudesta vastaava henkilö
Ympäristönsuojeluteknikko (arkistokappale)

Koeajoliuosten pitoisuudet

Tulosilmoitus	TA05265	21.01.2014	K20	P205	AL203
Tilauksesta	Juhata Lassa	Monetelmä		KP-MM-212	KP-MM-534
Tilauksen	20.01.2014	Yksikkö	g/l	g/l	g/l
Näytteen	K- ja Al-sulfaattit				
Kaliumsulfaatti+MAF			58	55	
Alumiinisulfaatti					54,0

Tilauksen lisätiedot:

Näytteiden lisätiedot:

Kaliumsulfaatti+MAF

Alumiinisulfaatti

Poistettu

Poistettu

Taulukosta on alleviivattu arvioidut liuosvalmennuksen alaiset tulokset.