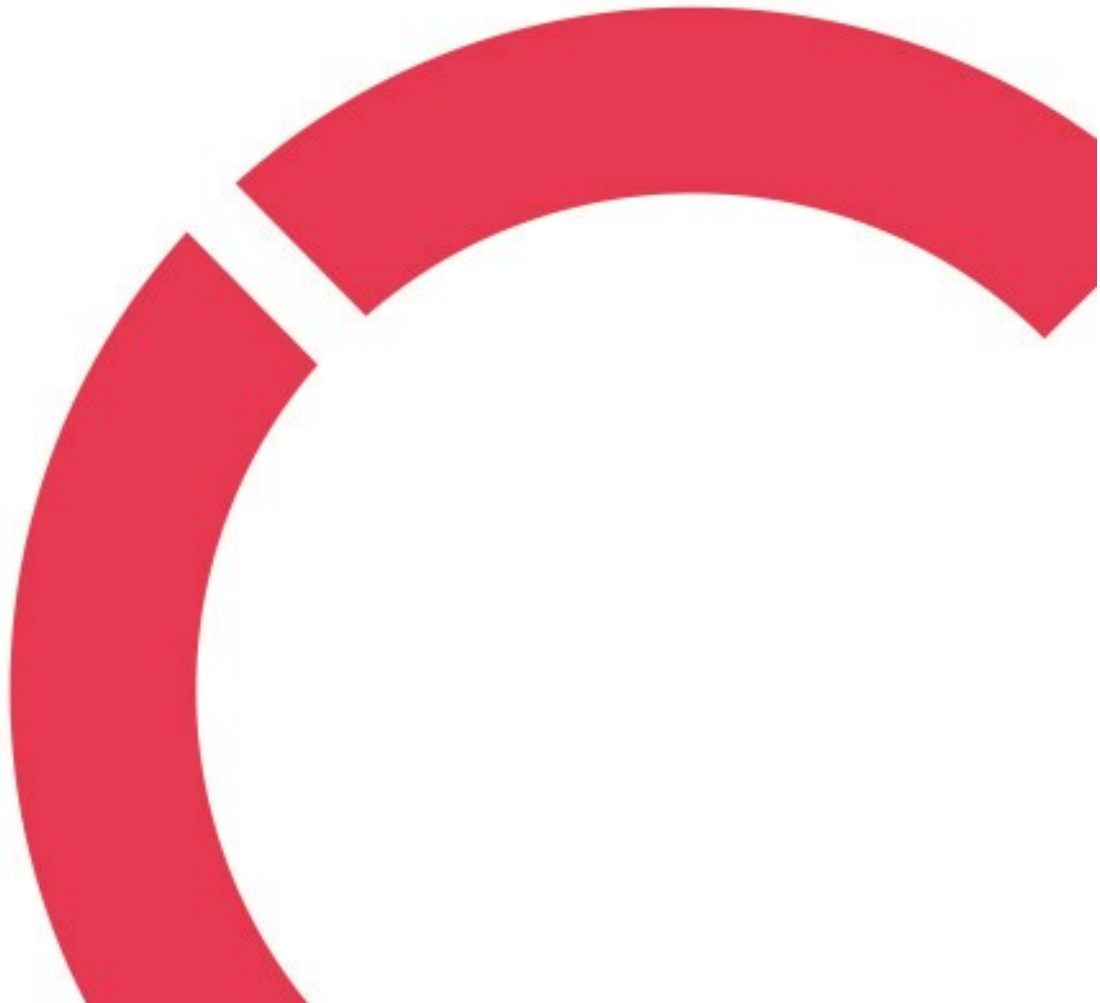


Mika-Petri Andersson

**SPRAYKUIVAUKSEN OPTIMOINTI METALLIHYDROKSIDI-
TUOTTEILLE**

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutus
Joulukuu 2023**



TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Centria-ammattikorkeakoulu	Aika Joulukuu 2023	Tekijä/tekijät Mika-Petri Andersson
Koulutus Kemiantekniikka		<input checked="" type="checkbox"/> AMK <input type="checkbox"/> YAMK
Työn nimi SPRAYKUIVAUKSEN OPTIMOINTI METALLIHYDROKSIDITUOTTEILLE		
Työn ohjaaja Reija Harlamow		Sivumäärä 36
Työelämäohjaaja Eveliina Isosaari		
<p>Toimeksiantajalta saadun aiheen keskeinen tavoite oli keskittyä kahden erilaisen metallihydroksidituotteen spraykuivaukseen. Tarkoituksena oli tutkia ja arvioida spraykuivauksen soveltuvuutta näille kahdelle tuotteelle sekä löytää optimaaliset spraykuivausparametrit Pilot-mittakaavan spraylaitteistolla. Tutkimus kattoi laajan näkökulman, joka ei rajoittunut vain spraykuivauksen prosessin parametrien optimointiin vaan sisälsi myös osan, joka koski sprayspesutapojen tutkimista. Tavoitteena oli selvittää, miten parhaiten puhdistaa spraylaitteisto siten, että eri tuotantoajojen väliset kontaminaatio- ja leikkauksriskit minimoidaan.</p> <p>Opinnäytetyön teoriaosuudessa perehdyttiin spraykuivauslaitteistoihin, niiden toimintaperiaatteisiin ja erilaisiin parametreihin. Tässä osuudessa käsiteltiin spraykuivauksen teoriaa, mukaan lukien kuivauksen perusperiaatteet, ja selitettiin, miten spraykuivauslaitteisto toimii. Lisäksi tarkasteltiin erilaisia parametreja, jotka vaikuttavat spraykuivausprosessin onnistumiseen, mukaan lukien lämpötila, ilmavirtausnopeus, viipymä sekä tuotteen sumutus.</p> <p>Metallihydroksidituotteille löydettiin erinomaiset kuivausparametrit. Tuotteet hapettuivat halutulle stabiilille tasolle ja tuotteiden kosteusprosentit saavuttivat pääosin halutun tason. Spraykuivattu metallihydroksidi säilyi myös muuttumattomana partikkelikokojakaumansa sekä morfologiansa suhteen SEM-kuvista tarkastelemalla. Työstä osa on salassapidonalaista ja on toimitettu vain toimeksiantajalle salattuina liitteinä, mm. SEM-kuvat sekä materiaalien kemialliset koostumukset.</p>		
Asiasanat hapetusaste, kosteusprosentti, kuivauslämpötila, metallihydroksidi, parametrien optimointi, spraykuivaus		

ABSTRACT

Centria University of Applied Sciences	Date December 2023	Author Mika-Petri Andersson
Degree programme Chemical engineering		
Name of thesis OPTIMIZATION OF SPRAY DRYING FOR METAL HYDROXIDE PRODUCTS		
Centria supervisor Reija Harlamow	Pages 36	
Instructor representing commissioning institution or company Eveliina Isosaari		
<p>The key objective for the thesis work as defined by the commissioner was to focus on the spray drying of two different metal hydroxide products. The aim was to investigate and assess the suitability of spray drying for these two products and to find optimal spray drying parameters using a pilot-scale spray facility. The research covered a broad perspective, not limited to the optimization of spray drying process parameters, but also included a section on investigating spray cleaning methods. The goal was to determine the best way to clean the spray equipment to minimize contamination risks between different production runs.</p> <p>In the theoretical part of thesis, attention was given to spray drying equipment, their operating principles, and various parameters. This section discussed the theory of spray drying, including the basics of drying, and explained how the spray drying equipment functions. Additionally, various parameters affecting the success of the spray drying process were examined, including the temperature, air flow rate, residence time and product atomization.</p> <p>Excellent drying parameters were found for the metal hydroxide products. The products oxidized to the desired stable level, and their moisture percentages mostly reached the desired level. The spray-dried metal hydroxide also remained unchanged in its particle size distribution and morphology, as observed from SEM images. Some parts of the work are confidential and have been submitted only to the client as confidential attachments, including SEM images and the chemical compositions of the material.</p>		
<p>Key words drying temperature, humidity, metal hydroxide, oxidation state, parameter optimization, spray drying</p>		

KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

C

Hiilimäärä yksikössä g/t

°C

lämpötila

D50

Materiaalin keskimääräinen partikkelikoko

Hapetusaste

Kuvaa atomin luovuttamaa tai vastaanottavaa elektronijakaumaa

mbar

Paine millibaaria

Nm³/h

Normaali kuutiometriä tunnissa

Pulppi

Syötemateriaalin lietto/syöttö säiliö

SEM

Pyyhkäiselektronimikroskooppi (Scanning Electron Microscope)

Span

Materiaalin partikkelikokojakauman leveys $\text{Span} = (D90-D10) / D50$

SSA (m²/g)

Tuotteen pinta-ala (Specific Surface Area)

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY
SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 SPRAYKUIVAUKSEN TOIMINTAPERIAATE JA PARAMETRIT	2
2.1 Syötelietteen sumutus spraykuivaimen	3
2.2 Sumun kontakti kuivauskaasuun	4
2.3 Kosteuden haihtuminen materiaalista	5
2.4 Partikkeleiden erottaminen kuivauskaasusta.....	7
2.5 Kuivausparametrit spraykuivauksessa	7
2.6 Vaihtoehtoiset kuivausmenetelmät.....	9
3 TOIMEKSIANTAJAN SPRAYLAITTEISTO	11
3.1 Liette n sumutus SPR1	12
3.2 Sumun kontakti kuivaus ilmaan sekä kosteuden haihtuminen	12
3.3 Partikkeleiden erottaminen kuivaus ilmasta	12
4 SPRAYKUIVAUKSEN JA PESUN OPTIMOINNIN KOEJÄRJESTELYT	14
4.1 Kuivausparametrien selvitys.....	16
4.2 Spraykuivaimen pesutapa	16
5 SPRAYKUIVAUKSEN JA PESUN OPTIMOINTIKOKEIDEN TULOKSET	19
5.1 Ensimmäinen metallihydroksidimateriaali	19
5.2 Toinen metallihydroksidimateriaali	30
5.3 Tuotteiden stabiiliuden seuranta	31
5.4 Spraykuivaimen pesutapa	32
6 YHTEENVETO JA POHDINTA	34
LÄHTEET	36
LIITTEET	
KUVIOT	
KUVIO 1. Spraykuivaimen periaatekuva	2
KUVIO 2. Hajotinkiekk oja sekä hajotinpyörä.....	3
KUVIO 3. Lämpötilankulku spraykuivauksen kuivauskinetiikassa	6
KUVIO 4. Ulostulolämpötilan vaikutus kosteuspro senttiin	20
KUVIO 5. Sisäänmenolämpötilan vaikutus kosteuspro senttiin.....	22
KUVIO 6. Hajotinpyörän nopeuden vaikutus kosteuspro senttiin	23
KUVIO 7. Kuivauskaasun määrän vaikutus kosteuspro senttiin.....	25
KUVIO 8. Syötteen kiintoainepitoisuuden vaikutus kosteuspro senttiin	26
KUVIO 9. Hajotinpyörän vaikutus eri järjestyksessä.....	28
KUVAT	
KUVA 1. Puhdistamaton spraykuivimen kammio	17
KUVA 2. Puhdistettu spraykuivaimen kammio	18

KUVA 3. Tuotetta kertynyt seinämiin matalan ulostulolämpötilan takia	21
KUVA 4. Tuotetta kertyy kammioon pienellä hajotinpyörän nopeudella	24

TAULUKOT

TAULUKKO 1. Spraykuivausten ajoparametrit	15
TAULUKKO 2. Ajojen 1–6 Analyysitulokset	21
TAULUKKO 3. Ajojen 7–9 Analyysitulokset	23
TAULUKKO 4. Ajojen 10–13 Analyysitulokset	24
TAULUKKO 5. Ajojen 14–16 Analyysitulokset	26
TAULUKKO 6. Ajojen 17–19 Analyysitulokset	27
TAULUKKO 7. Ajojen 21–22 Analyysitulokset	28
TAULUKKO 8. Ajojen 23–24 Analyysitulokset	29
TAULUKKO 9. Ajon 25 Analyysitulokset	29
TAULUKKO 10. Ajon 26 Analyysitulokset	30
TAULUKKO 11. Ajojen 27–28 Analyysitulokset	31
TAULUKKO 12. Stabiilius seurannan analyysitulokset	32

1 JOHDANTO

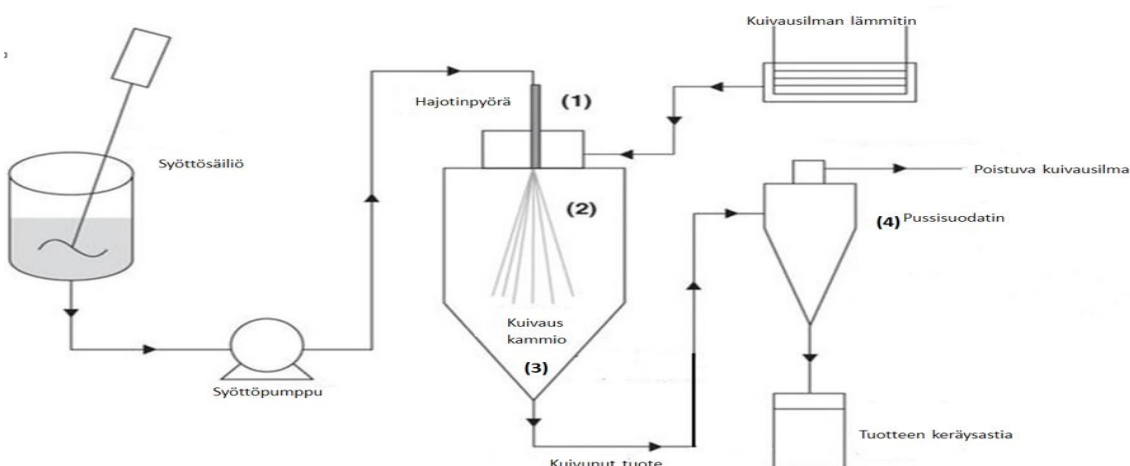
Toimeksiantajalta saadun aiheen tarkoituksena on tutkia kahden metallihydroksidituotteen spraykuivausta eli selvittää tuotteille optimaaliset kuivausolosuhteet sekä selvittää, kestävätkö tuotteet spraykuivauksen. Tutkimuksessa käytettävät aineet ovat kaksi ominaisuuksiltaan erilaista metallihydroksidituotetta, joita on aiemmin kuivattu Ekato-lapakuivaimella sekä Memmert-uunilla, mutta tämän työn tarkoituksena on selvittää, voidaanko tuotteita kuivata tehokkaasti myös spraykuivaimella. Tutkimuksen aikana syötemateriaalista sekä kuivatusta materiaalista kerätään näytteitä ja näytteistä analysoidaan toimeksiantajan laboratoriossa kattava joukko erilaisia analyysejä. Analyysituloksia vertailemalla selvitän, miten tuotteet käyttäytyvät spraykuivauksessa, sekä arvioin muuttuvatko tuotteiden ominaisuudet ja pysyykö tuote stabiilina.

Tuloksia vertailemalla aiemmin lapakuivaimella kuivattujen tuotteiden analyysituloksiin selviää, soveltuuko spraykuivaus tämän tyyppisten metallihydroksidimateriaalien kuivaukseen. Metallihydroksidituotteita ja niiden rakennetta tutkittiin myös SEM-kuvauksella ja niitä vertaillaan vaihtoehtoisilla menetelmillä aiemmin kuivattujen tuotteiden SEM-kuviin. Selvitän samalla myös toimeksiantajan spraykuivaimelle parhaan soveltuvan pesutavan. Pesutavan tehokkuutta havainnoidaan visuaalisesti tarkastelemalla ja analyysituloksia seuraamalla. Erityyppiset tuotteet saastuttavat toisen tuotteen siinä määrin, että ne näkyvät analyysituloksissa, mikäli vanhaa tuotetta on päätynyt viimeisimmän kuivattavan tuotteen joukkoon sekä analyyseihin. Tutkimukseen kuuluu myös kuivattujen tuotteiden säilyvyyskokeiden suorittaminen, joissa seuran tuotteiden stabiiliutta ja ominaisuuksien säilymistä kuivauksen jälkeen tietyllä aikavälillä.

2 SPRAYKUIVAUKSEN TOIMINTAPERIAATE JA PARAMETRIT

Spraykuivaus on jo yli 150 vanha hyvin laajasti teollisuudessa käytetty kuivausmenetelmä. Ensimmäisen spraykuivaimen kehitti ja patentoi Samuel R. Percy. vuonna 1872 Yhdysvalloissa. Tämän jälkeen spraykuivaimien kehitys on ollut huimaa ja käyttö yleistynyt teollisuudessa hyvin laajasti. Toinen maailmansota oli merkittävää aika spraykuivauksen historiassa; prosessi valjastettiin maitoteollisuuteen maitojauheen jatkuvaan tuotantoon. Noiden aikojen jälkeen prosessi kehittynyt ja sitä on sovellettu yleisesti teollisuudessa. Spraykuivaus erottuu muista kuivausmenetelmistä sillä, että sillä voidaan kuivata lietteenä olevaa materiaalia sekä spraykuivaus soveltuu myös erittäin monenlaisille raaka-aineille. Spraykuivaus tuottaa hyvin virtaavaa pulverimaista tietyn partikkelikoon omaavaa kuivaa materiaalia. Se on hyvin tuottava menetelmä sekä soveltuu useisiin erilaisiin sovelluksiin. (Anandharamakrishnan & Iswrya 2015, 1.)

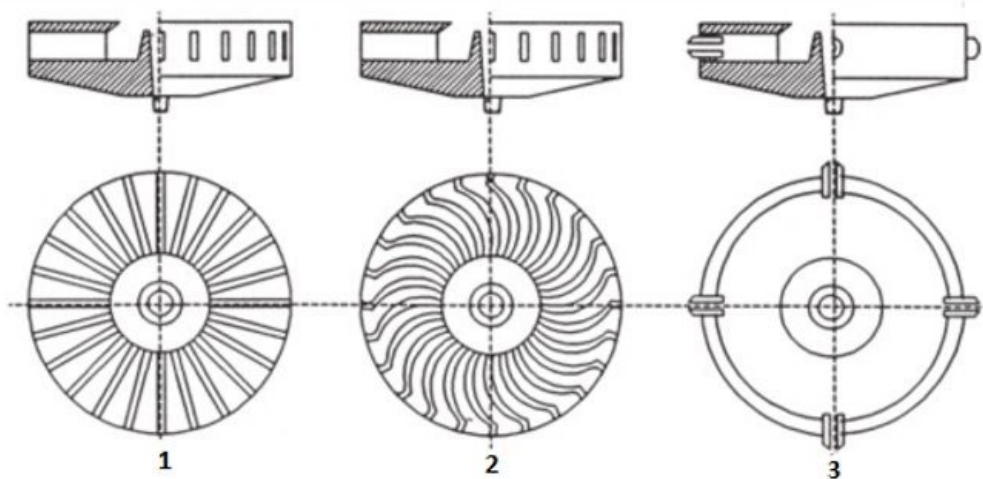
Spraykuivaus perustuu konvektioon eli lämmön siirtoon. Prosessin pääperiaate on poistaa kosteutta laitteeseen syötettävästä materiaalivirrasta lämmön avulla sekä hallita kuivausväliaineen kosteutta. Menetelmän erikoisuutena on se, että kosteuden poistumista edistetään sumuttamalla materiaalivirta kuumaan kaasuatmosfääriin ja tuloksena on parempi kuivausnopeus. Mekanismi on helpommin ymmärrettävissä, kun spraykuivausprosessin muutokset jakaa vaiheisiin. Spraykuivaimen läpi ajettavalle materiaalille tapahtuu useita muutoksia ennen kuin se on kuivaa pulveria. Muutokset voidaan jakaa neljään päävaiheeseen (KUVIO 1.): 1. syötelietteen sumutukseen, 2. sumun kontaktiin kuuman kaasun kanssa, 3. kosteuden haihtumiseen sekä 4. partikkeleiden erotteluun. (Anandharamakrishnan & Iswrya 2015, 1.)



KUVIO 1. Spraykuivaimen periaatekuva (Santos, Maurício, Sencadas, Santos, Fernandes & Gomes 2018, 1.)

2.1 Syötelietteen sumutus spraykuivaimeen

Syötelietteen muuttaminen sumuksi ja sumun saattaminen kosketukseen kuivausilman kanssa ovat spraykuivauksen tunnusomaisia piirteitä. Oikeanlaisen sumuttimen valinta sekä sen toiminta on tärkeää korkealaatuisten tuotteiden saamiseksi sekä tuotteiden taloudellisen tuotannon saavuttamiseksi. Sumutusvaiheessa on tärkeää luoda paras mahdollinen suihke optimaalisille haihtumisolosuhteille, jotta päästään vaadittujen ominaisuuksien tuotteeseen. Sumutuksen muodostamiseen käytetään joko pyöriviä hajotinpyöriä tai suuttimia. Pyörivissä hajotinpyörissä käytetään hyödyksi keskipakoisvoimaa ja niitä on kahdenlaisia: hajotinpyöriä (3) ja hajotinkiekkoja (1) ja (2). (KUVIO 2). Hajotinkiekoissa on kiinteitä suorita tai kaarevia uria ja hajotinpyörissä on suuttimet, jonka läpi liete kulkeutuu. Suuttimien sumun muodostus perustuu paineeseen tai kineettiseen energiaan. Spraykuivaustarpeita varten on kehitetty laaja valikoima suuttimia ja malleja. (Masters 1972, 15.)



KUVIO 2. Hajotinkiekkoja sekä hajotinpyörä (mukaillen O'Sullivan, Norwood, O'Mahony & Kelly 2019.)

Sumuttimen valinta riippuu syötteen luonteesta ja kuivattavan tuotteen ominaisuuksista. Kaikissa sumutintyypeissä lietteen sumutukseen käytettävissä olevan energian lisääntyminen johtaa sellaiseen sumuun, jossa pisarakoko on pienempi. Mikäli käytettävissä oleva sumutusenergia pidetään vakiona, mutta syöttönopeutta kasvatetaan, tuloksena on suurempi pisarakoko. Sumutusaste riippuu myös syötelietteen nesteominaisuuksista, eli korkeamman viskositeetin ja pintajännityksen arvot johtavat suurempiin pisarakokoihin samalla sumutukseen käytettävissä olevalla energiamäärällä. (Masters 1972, 15.)

Pyöriviin hajotinpyöriin syöteliete syötetään keskitetysti halutulla nopeudella pyörivään hajotinpyörään tai kiekkoon. Liete virtaa hajottimen keskeltä ulospäin kiihtyen ulkokehälle. Liete poistuessaan

hajottimelta hajoaa pisarasuihkeeksi. Pyörivät hajottimet muodostavat matalapainejärjestelmän. Tiettylle tuotteelle saadaan laaja valikoima ruiskutusominaisuuksia hajottimen nopeuden, syöttönopeuden ja sumuttimen suunnittelun avulla. Hajotinpyörrien malleissa on siivet tai holkit. Siipiä on korkeita, leveitä, suorita sekä kaarevia, holkkeja on pyöreitä sekä neliön mallisia. (Masters 1972, 15.)

Teoriassa työssä kuivatuille metallihydroksidimateriaaleille sopivin sumutintyyppi on hajotinpyörä, koska metallihydroksidimateriaalien ominaisuudet ovat sellaiset, että paineilmatoiminen suutin voisi tukkeutua helposti. Materiaalia kuivataan mahdollisimman korkealla kiintoainepitoisuudella syötteessä. Isolla hajotinpyörällä saadaan kehänopeutta runsaasti ja siten sumun pisarakoko mahdollisimman pieneksi, niin tuotteen kuivaus paranee. Hajotinpyörässä olevia suuttimia tulisi myös olla mahdollisimman monta, jolloin liete leviää laajalle alueelle ja pisaroituminen paranee.

2.2 Sumun kontakti kuivauskaasuun

Sumun ja kuivauskaasun kohtaaminen on tärkeä tekijä spraykuivaimen suunnittelussa, koska sillä on merkittävä vaikutus kuivatun tuotteen ominaisuuksiin vaikuttamalla pisaroiden käyttäytymiseen kuivauksen aikana. Sumun ja kuivauskaasun kontakti määräytyy hajottimen sijainnin ja kuivauskaasun sisään-tulon suhteesta. Vaihtoehtoja on monia: lietteen syöttö voidaan ohjata spraykuivaimen yläosasta tai alaosasta hajottimelle sekä kuivauskaasu voidaan ohjata usealla tavalla joko kammion yläosasta tai alaosasta vastavirtaan tai samaan suuntaan syötesumun kanssa. (Masters 1972, 16–19.)

Kun syöte ja kuivauskaasu kulkevat yhteisvirrassa kutsutaan menetelmää sisäänmenoulostulomenetelmäksi. Tätä käytetään laajalti, erityisesti kun käsitellään lämpöherkkiä tuotteita. Kosteuden poistuminen on nopeaa ja kuivausilma jäähtyy vastaavasti. Tuote ei ole alttiina lämpöhajoamiselle, koska tuotteen lämpötila säilyy alhaisena, kun suurin osa kosteuden haihtumisesta tapahtuu. Yhteisvirtauskuivaimissa voidaan käyttää sekä pyörivillä hajottimilla olevia että suutintyyppisiä hajottimia. Suutintyyppisillä voidaan ohjata kehältä tulevien pisaroiden säteittäistä liikerataa, jolloin liiallinen tuotekertymä kuivauskammion seinämään voidaan estää. (Masters 1972, 16–19.)

Vastavirtamenetelmä on toinen vaihtoehto, jolloin syötteen sumutus ja kuivauskaasun syöttö tapahtuvat vastavirtaan. Tämä antaa kuivaimelle erinomaisen suorituskyvyn erinomaisella lämmönkäytöllä, mutta se altistaa kuivimman materiaalin kuumimmalle ilmavirralle. Vastavirtamenetelmää käytetään

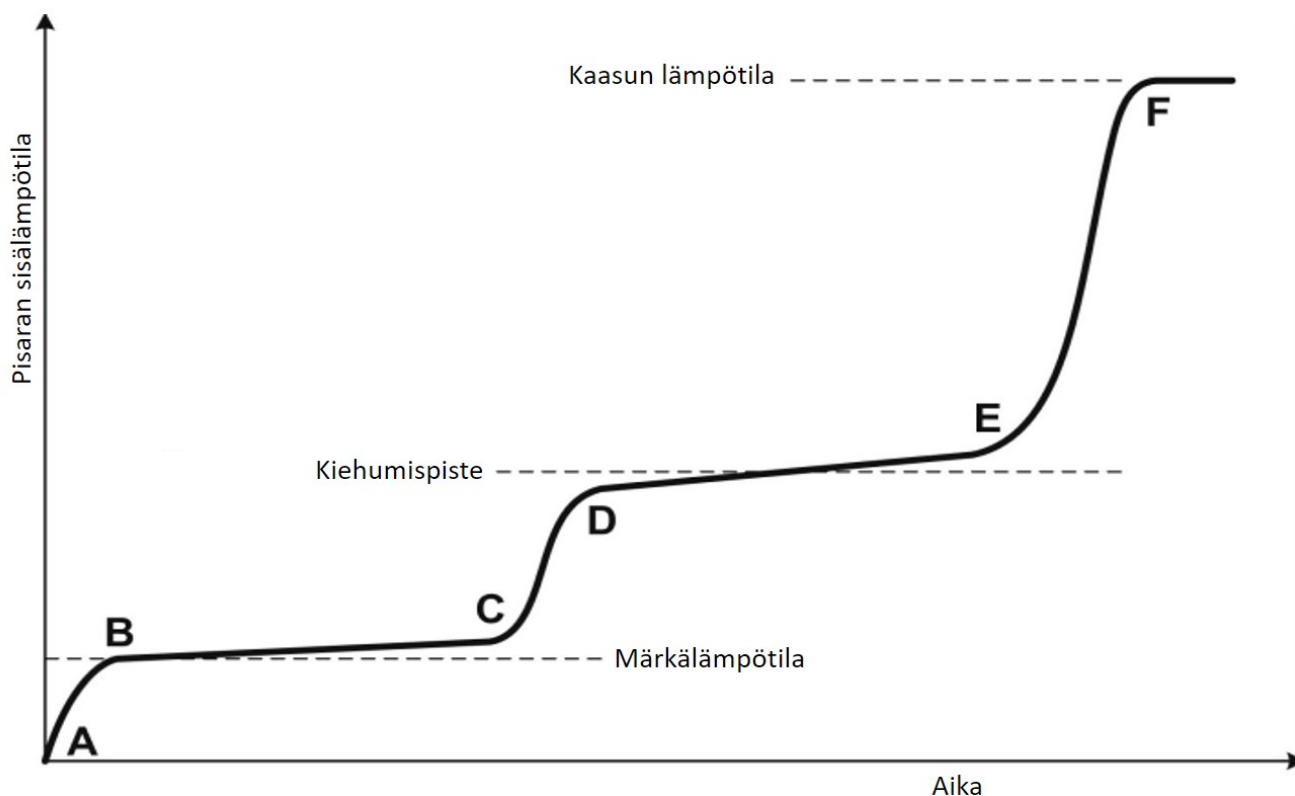
erityisesti suutintyyppisissä kuivaimissa, koska ylöspäin virtaava kuivausilma vähentää suurten pisaroiden putoamisnopeutta sumussa, mikä taas mahdollistaa riittävän viipymisajan haihdutukseen kammiossa. (Masters 1972, 16–19). Teoriassa näille metallihydroksidimateriaaleille vastavirtamenetelmä olisi sopivin, koska tuote kestäisi tämän menetelmän olosuhteet ja materiaali saataisiin kuivumaan paremmin viipymän lisääntymisen myötä sekä kuivin materiaali kohtaisi kuumimman kuivausilman, jolloin kosteus saataisiin mahdollisimman matalalle.

On olemassa myös kuivausmalleja, jotka sisältävät sekä yhteisvirtaus, että vastavirta-asettelut eli seka- virtauskuivaimet. Tämän tyyppisellä kuivaimella voidaan valmistaa karkeaa vapaasti virtaavaa jauhetta suhteellisen pienikokoisilla kuivaimilla. Kaikissa tapauksissa kuivauskaasun määrä määrittää kosteuden haihtumisen vaikuttamalla sumun kulkeutumiseen kuivausalueen läpi, tuotteen konsentraatioon alueella ja missä määrin puoliksi kuivatut pisarat kulkeutuvat takaisin kuuman ilman alueelle. Valinta kuinka parhaiten saatetaan lietesumu kosketuksiin kuivauskaasun kanssa, riippuu aina kyseessä olevasta tuotteesta ja sen ominaisuuksista. (Masters 1972, 16–19.)

Jos tuote kestää kuuman kuivauskaasun läsnäolon erittäin korkeissa lämpötiloissa ja kuivataan korkean bulkkitiheyden tuotetta, joten vastavirta asettelu sopii erinomaisesti. Tuotehiukkasten huokoisuus on alhainen johtuen pisaran vähentyneestä taipumuksesta laajentua nopeasti ja murtua haihtumisen aikana. Mikäli hiukkanen ei kestä korkeita lämpötiloja, on käytettävä vaihtoehtoisia kontaktimenetelmiä ja yhteisvirta järjestelmä voi olla silloin sopiva. Kuumien kuivauskaasujen kohtaa pisarat niiden enimmäiskosteudessa. Nopea haihtuminen estää korkeita pisaroinen lämpötiloja. Kuitenkin pisarat, jotka käyvät läpi suuren haihtumisnopeuden, voivat hyvin laajentua ja murtua muodostaen ei pallomaisia huokoisia hiukkasia ja tuotteella on usein pieni irtotiheys. (Masters 1972, 16–19.)

2.3 Kosteuden haihtuminen materiaalista

Kosteus alkaa haihtua materiaalipisaroista, kun sumutetut pisarat kohtaavat kuivausväliaineen kuivauskammiossa, tuloksena on liuottimen poistuminen materiaalista. Tämä ilmiö heijastaa lämpö- ja massatasapainoon liittyvää ongelmaa, joka johtuu liuottimen höyrynpaineen ja sen osittaispaineen eron vaikutuksesta kaasufaasissa. Näin ollen kuuman kaasun lämpötila laukaisee lämmön siirtymisen kaasusta pisaroihin, kun taas höyrynpaineen ero aiheuttaa kosteuden siirtymisen päinvastaiseen suuntaan. Tuloksena saadaan kuivia hiukkasia. Spraykuivausprosessin kuivauskinetiikkaan sisältyy useita vaiheita, joilla on eri kesto ja erityistapahtumia. (KUVIO 3.) (Santos ym. 2018.)



KUVIO 3. Lämpötilankulku spraykuivauksen kuivauskinetiikassa (mukaillen Handscomb, Kraft & Bayly 2009, 629.)

Välittömästi sen jälkeen, kun kaasu ja pisara ovat kosketuksissa, lämpö siirtyy kaasusta pisaraan, mikä aiheuttaa pisaran lämpötilan nousun alkuperäisestä lämpötilasta (B) vakioarvoon, tasapainohaihdutuslämpötilaan. Kuivausprosessi etenee vakio haihdutusnopeudella, eli nopea veden diffuusio pisaran ytimestä sen pinnalle mahdollistaa kosteuden jatkuvan poiston. Näin ollen pisaran pinta pysyy riittävän viileänä ja kosteudesta kyllästyneenä, pitäen lämpötilansa vakiona märkälämpötilassa (BC). Märkälämpötila on nimitys kaasun lämpötilalle, kun se kyllästyy höyryksi nesteestä. Tämä on alin lämpötila, johon kuivauskaasu voi päästä haihtumisen viilentämisen seurauksena, eli kaasu jäähtyy, kun se kuluttaa haihtumislämpönsä. Tästä voimakkaasta kosteuden haihtumisesta seuraa myös pisaran kutistuminen. (Santos ym. 2018.)

Kosteuden haihtuminen tapahtuu tasaisella nopeudella, kunnes pisaran vesipitoisuus saavuttaa kriittisen arvon. Kun liennut aine nesteessä lähestyy kyllästymispistettään, muodostuu ohut kuori pisaran pinnalle ja tämän seurauksena haihtuminen hidastuu ja muuttuu riippuvaiseksi veden diffuusionopeudesta tällaisen pinnallisen kuoren läpi. Tämä merkitsee kuivauskinetiikan laskevan nopeusjakson alkua, ja samalla huomataan, kuinka hiukkasten lämpötila kasvaa (CD). Kun pisaran lämpötila saavuttaa

kosteuden kiehumispisteen, haihtuminen alkaa, mikä vaatii suuren määrän energiaa (DE). Tämä tarkoittaa, että hiukkasia ei enää lämmitetä ja kuivausprosessi etenee ulkoisen lämmönsiirron avulla ilmasta hiukkaseen. Hiukkasen lämpötila nousee, kunnes se tulee yhtä suureksi kuin ympäröivän kaasun lämpötila, mikä merkitsee kuivausprosessin päättymistä (EF). Kun kosteuden höyrynpaine pisaran ytimestä ylittää ympäristön paineen (CF), saattaa muodostua kuplia pisaroiden sisälle. (Santos ym. 2018.)

Onnistuneen siirtymisen pisaroista hiukkasiksi saavuttamiseksi tarvitaan prosessiolosuhteiden optimointia. Kuivausmekanismin osalta kaksi merkittävää seikkaa vaikuttavat lopputuotteisiin suuresti: vähimmäislämpötila, joka mahdollistaa liuottimen täydellisen poiston ja hiukkasten oleskeluaika kammiossa, joka varmistaa riittävän kuivausajan. (Nandiyanto & Okuyama 2011.)

2.4 Partikkeleiden erottaminen kuivauskaasusta

Kun pisarasta partikkeliksi muuntuminen on saatu päätökseen, kuivatut partikkelit on kerättävä. Tämä edellyttää erottelumenettelyä, jossa kuivatut hiukkaset erotetaan kuivauskaasusta. Tämä erotus tapahtuu yleensä kahdessa vaiheessa, joita kutsutaan ensisijaiseksi ja toissijaiseksi erotukseksi. Ensisijaisessa erotuksessa tiheimmät partikkelit kerätään kuivauskammion kartionpohjalle, kun ne laskeutuvat sille. Toissijaisessa erottelussa hienoimmat tai pienimmät partikkelit siirretään ulkoisiin laitteisiin, joissa ne erotellaan kosteasta ilmasta. Yleisimmät kuivien partikkeleiden kerääjät sisältävät syklonin, pussisuodattimen ja sähköisen hiukkaskeräimen. Laitteilla on erilaisia tehokkuuksia ja joita käytetään hiukkasten koon ja kosteankaasun mukana kulkevien hiukkasten sekä lopputuotteen toivottujen ominaisuuksien perusteella. Lisäksi on yleistä käyttää märkäpesureita kuivien kerääjien jälkeen suorittamaan ylimääräinen kaasunpuhdistusvaihe. (Nandiyanto & Okuyama 2011.)

2.5 Kuivausparametrit spraykuivauksessa

Kuivattujen tuotteiden lopullisiin ominaisuuksiin vaikuttavat joukko laitteistoparametreja, kuten sumutintyyppi, kuivauskammion rakenne ja kerääjän tyyppivalinta. Lisäksi erilaiset syötemateriaalien erityispiirteet ja prosessiparametrit ovat keskeisessä asemassa lopullisten hiukkasten ominaisuuksien muodostumisessa, mikä johtaa erilaisiin morfologioihin, kokoihin tai jäännöskosteuden määriin. Siksi on olennaista ymmärtää, miten nämä muuttujat vaikuttavat spraykuivauksen mekanismiin saavuttaaksemme optimoidun toiminnan. (Anandharamkrishnan & Iswrya 2015, 22.)

Sumutuspainne on tärkeä tekijä spraykuivauksessa. Sumutusvaihe suoritetaan paineen alla, erityisesti silloin kun sumutuslaitteina käytetään suuttimia. Tässä prosessissa käytetty paine vaikuttaa pisarakoon muodostumiseen. Tietyille sumutuslaitteelle ja syöteratkaisulle pisaran koko pienenee sumutuspaineen kasvaessa. Rotaatiohajottimessa pisarakoko pienenee hajottimen kierrosnopeuden kasvaessa. (Anandharamakrishnan & Iswrya 2015, 22.)

Spraykuivaimen syötemateriaaliliete pumpataan sumuttimelle säädettävissä olevalla nopeudella. Pitäen sumutuspaineen vakiona, pisarakoko kasvaa syöttönopeuden kasvaessa. Tämä on helppo ymmärtää, ottaen huomioon, että suuttimella olisi sama energiamäärä käytettävänä sumutusprosessissa suuremmille syöttömäärille. Näin ollen pisarakoko pienenee vähemmän, mikä aiheuttaa pientä pienenemistä koossa. (Anandharamakrishnan & Iswrya 2015, 23.)

Kun spraykuivaimen syötön viskositeetti kasvaa, suuri osa suuttimelle syötetystä sumutusenergiasta käytetään korkea viskoosisen lietteen aiheuttamien voimien voittamiseen. Tämän seurauksena jää vähemmän energiaa pisarakoon jakautumiseen, mikä johtaa suurempiin pisarakokoihin. Kuten edellä mainittiin, sumutus tapahtuu syötteen pintajännityksen häiriintymisen vuoksi. Tämä tarkoittaa, että syöteliuos, jolla on korkeampi pintajännitys, haittaa sumutusprosessia. Tässä mielessä ennen spraykuivausprosessin aloittamista syötteet yleensä emuloidaan ja homogenisoidaan alentamaan niiden pintajännitystä. (Iswrya & Anandharamakrishnan 2017, 72–73.)

Sisäänmenolämpötila viittaa lämmitetyn kuivauskaasun lämpötilaan, joka mitataan heti ennen sen syöttöä kuivauskammioon. Sisäänmenokuivauskaasun lämpöenergia kuvastaa sen kykyä kuivata kosteat atomisoidut pisarat, ja siten korkeammat sisäänmenolämpötilat mahdollistavat korkeammat liuottimen haihtumisnopeudet. Kuitenkaan sisäänmenolämpötilaa ei tulisi lisätä vain parempien kuivaustulosten saavuttamiseksi, koska sillä on myös vaikutus ympäröivän ilman märkälämpötilaan. Itse asiassa alhaisemmat sisäänmenolämpötilat johtavat alhaisempaan ympäröivän ilman märkälämpötilaan, estäen näin ollen lopputuotteen lämpöhajoamisen. Siksi on järkevää valita sisäänmenolämpötila, joka on tasapainossa näiden tekijöiden kanssa ja tämä tulisi tehdä syötemateriaalin ominaisuuksien mukaan. (Cal & Sollohub 2010.)

Kuivauskaasun virtausnopeus on kuivauskammioon toimitetun kuivauskaasun tilavuus per aika yksikkö. Suuret kaasuvirtausnopeudet lisäävät hiukkasten liikkumista kammiossa, mikä minimoi ilmanpisara-vuorovaikutusajan. Lisäksi on raportoitu, että mitä suurempi kuivauskaasun virtausnopeus on,

sitä suurempi tehokkuus saavutetaan pyörremäisessä erotuksessa. Tämä tarkoittaa, että kuivauskaasun virtausnopeuden tulisi olla riittävän alhainen varmistaakseen täydellisen hiukkasen kosteuden poiston, mutta toisaalta sen tulisi olla sopiva seuraavaa erotusmenettelyä varten. (Cal & Sollohub 2010.)

Ulostulolämpötila on kuivatun hiukkasia sisältävän ilman lämpötila juuri ennen kuin sisältö johdetaan keräyslaitteisiin. Teoreettisesti ulostulolämpötila on korkein lämpötila, johon kuivattua jauhetta voi lämmittää, vaikka vastavirtakuivaimissa lopputuote voi olla korkeampi lämpötila kuin ulostulokaasu. Ulostulolämpötila johtuu kaikista lämpö- ja massavaihdoista kuivauskammiossa, eikä sitä siksi säätele suoraan operaattori. Se on kuitenkin riippuvainen parametreista, kuten sisääntulolämpötila, kuivauskaasun virtausnopeus ja syötteen ominaisuudet (liuottimen haihtumislämpötilasta ja pisaran kiintoainekonsentraatiosta) (Anandharamakrishnan & Iswrya. 2015, 25.)

Viipymäaika kuivauskammiossa viittaa sumutettujen pisaroiden altistumisaikaan kuivauskammiossa ja on toinen tärkeä tekijä, jolla on suora vaikutus lopputuotteen laatuun. Oleskeluajan tulisi olla tarpeeksi pitkä varmistaakseen, että kuivausvaiheen pääasiallinen tavoite saavutetaan, eli kuivien partikkeleiden saaminen. Toisaalta on oleellista säilyttää tuotteen ominaisuudet, ja kun kuivatut hiukkaset altistetaan pidemmille oleskeluajoille, lämpöhajoaminen voi tapahtua, erityisesti lämpöherkillä materiaaleilla. On vaikea ennustaa kokeellisesti käytettävää vähimmäisoleskeluaikaa, vaikka se voitaisiin arviolta laskea. On kuitenkin huomattava, että oleskeluaika on yleensä muutamia sekunteja (esimerkiksi yleisesti ottaen hienojen hiukkasten ei tulisi viipyä kuivauskammiossa yli 10–15 sekuntia. (Schmitz-Schug, Foerst & Kulozik, 2013.)

2.6 Vaihtoehtoiset kuivausmenetelmät

Toimeksiantajan aikaisemmat analyysit, joihin nyt spraykuivaimella saatuja tuloksia verrataan, on kuivattu Ekato-kuivaimella sekä Memmert-kuivaimella. Ekato-kuivain on lapakuivain, joka on pilot-mittakaavan laitteistossa tilavuudeltaan 50 litraa. Kuivaimessa on höyryllä lämmitettävä vaippa, jolla tuote saadaan lämmitettyä 20–200 °C:seen. Kuivaintyyppi sopii matalan sekä korkean viskositeetin omaaville tuotteille. Kuivatun tuotteen saa poistettua säiliön alaosasta pohjaventtiilin kautta. Sekoitin on pysty akselilla yläosastaan kiinnitetty. Sekoitinelin menee hyvin lähelle säiliön reunoja kuitenkin osumatta niihin ja saa siten pidettyä materiaalin liikkeessä. Kuivaimessa on imuyksikkö, jonka kautta

saadaan kaasu sekä liuotin poistettua materiaalista. Säiliöön voi syöttää kuivausväliaineeksi esimerkiksi ilmaa tai typpeä. Kuivain soveltuu 40 mbarin – 4 barin paineessa ajettavaksi. (Ekato Systems GmbH, 2023.)

Memmert-kuivain on lämpöuuni, joka on laboratoriomittakaavan yleinen kuivausmenetelmä pienemmillä näytemäärillä. Lämpöuuni on hyvin tarkasti säädettävissä ja yleisesti käytössä oleva kuivain, joissa olosuhteet jakautuvat tasaisesti kaapin sisällä sekä pysyvät stabiileina. Lämpöuunin lämpötilan voi säätää 20 ja 300 °C:n välille. Lämpökaappeja on painovoimaisella ilmankierrolla sekä kiertoilmahuuhtimella varustettuja malleja. Toimeksiantajalla oli käytössä kiertoilmalla varustettu lämpöuuni, jolla saavutetaan tasaisempi lämpötila uunin sisällä, myös raskaasti kuormitettuna. (Memmert GmbH, 2023.)

3 TOIMEKSIANTAJAN SPRAYLAITTEISTO

Toimeksiantajan spraykuivain SPR1 (KUVIO 1.) oli valmistajan GEA NIRO Atomizer, FU11 BAA 06-malli. SPR1 oli tilavuudeltaan 1,225 m³ ja kammion sisähalkaisija oli 120 cm. SPR1 hajotinpyörä oli halkaisijaltaan 120 mm ja siinä on 8 suutinta. SPR1-laitteistoon kuului syötemateriaalin liettopulppi 30PL4, jossa suodatettu metallihydroksidimärkäkaku lietetiin haluttuun kiintoaine-nestesuhteeseen. Pulppiin kuului myös sekoittaja, jolla pidettiin liete juoksevana. Metallihydroksidiliete pumpattiin letkupumpulla spraykuivaimen hajotinpyörälle, jolloin hajotinpyörän pyöriessä suurella nopeudella liete pisaroitui hajotinpyörän suuttimista keskipakovoiman ansiosta ja sekoittui kuumaan ilmavirtaan ja heittäytyy spraykuivaimen kammion seinämille. Hajotinpyörä sijaitsi keskellä, hieman kammion katonrajan alapuolella. (Toimeksiantajan työohje 2021.)

Spraykuivaimen kammio oli sylinterinmallinen sykloni, johon johdettiin sähkövastuksilla haluttuun sisäänmenolämpötilaan kuumennettua ilmaa. Ilmavirta saatiin aikaiseksi spraykuivaimen pussisuodattimen PSS7 jälkeen olevalla puhaltimella. Puhaltimen nopeutta säätämällä saatiin ilmavirta sekä haluttu alipaine kammioon. Toimeksiantajan SPR1 oli yhteisvirtauskuivain, jossa kuuma ilma johdettiin kammion yläosasta hajotinpyörän ympäriltä kammioon. Kuivausilma sekoittui pisaroituneeseen metallihydroksidilietteeseen ja kuuma ilma kuivasi pisaroituneen lietteen tehokkaasti. Kuivattu metallihydroksidi laskeutui kammion seinämiltä kammion pohjalle kuivina metallihydroksidipartikkeleina, josta se ilmavirran mukana kulkeutui pussisuodattimelle PSS7, jonka tarkoituksena oli erottaa haluttu metallihydroksidi ilmavirrasta. (Toimeksiantajan työohje 2021.)

Puhdas ilma pääsi suodattimista läpi ja poistui sieltä kaasunpesurille. Kaasunpesuri pesi ja puhdisti poistoilmasta pussisuodattimen läpi päässeet pienimmätkin kiintoainepartikkelit ennen kuin puhdistettu ilma poistui taivaalle. Haluttu metallihydroksidi putosi pusseista pussisuodattimen pohjalle ja sieltä edelleen lokerosyöttimen ja pakkauspaikan PAK6-automaattiventtiilin avulla tuote vaa'an päällä olevaan tynnyriin tai säkkiin. Tuotenäyte saatiin otettua pakkauspaikalta tynnyristä tai säkistä. Pussisuodattimessa oli suodatinpussien sisäpuolelle menevä paineilmalinja, joissa oli ajastimella ohjatut magneettiventtiilit, jotka antoivat paineilmaiskun pussien sisältäpäin tietyin ajastimeen säädetyn ajan välein, jolloin pussien ulkopinnalle tarttuneetkin metallihydroksidipartikkelit putosivat suodattimen pohjalle ja suodatin säilytti toimintakunnon. Laitteistoa ohjattiin ABB-prosessinohjausjärjestelmällä sekä kentältä SPR1-ohjauspaneelistä. (Toimeksiantajan työohje 2021.)

3.1 Lietteen sumutus SPR1

Pulppi PL4 on SPR1-syöttöliuoksen liettopulppi. Pulpin tilavuus oli 135 litraa ja siinä on sekoitin, joka pitää lietteen juoksevana. PL4:n valmistetaan halutulla kiintoaine-nestesuhteella oleva metallihydroksidiliete, joka syötetään letkupumpulla SPR1-hajotinpyörälle. Metallihydroksidilietteen syöttönopeutta ohjataan SPR1:n ulostulolämpötilan mukaan. Ulostulolämpötilalle asetetaan jokin haluttu lämpötila ja kun lämpötila ylittyy, säätöpiiri alkaa lisätä lietteen syöttömäärää letkupumpulle, kunnes lämpötila on taas asetetulla alueella ja jos lämpötila menee alle asetetun arvon, joten säätöpiiri alkaa pienentää lietteen syöttömäärää letkupumpulle, kunnes lämpötila on taas asetusarvossa. Metallihydroksidiliete kulkeutuu hajottimen akselia pitkin hajotinpyörän suuttimille, josta metallihydroksidiliete pisaroituu sumuksi ja sekoittuu kuumaan ilmavirtaan. (Toimeksiantajan työohje 2021.)

3.2 Sumun kontakti kuivausilmaan sekä kosteuden haihtuminen

Metallihydroksidisumu kohtaa kuivausilman, kun sisään menevän ilman lämpötila on 300–350 °C, joka oli todettu toimeksiantajan aikaisemmissa koeajoissa hyväksi, mutta matalammassakin lämpötilassa voidaan tarvittaessa ajaa. SPR1-läpi virtaavan ilmanmäärä on noin 350–400 Nm³/h, joka on todettu sen olevan riittävä ilmanvirtaus aikaisemmissa toimeksiantajan kokeissa. Sitä voidaan tarvittaessa säätää puhaltimen nopeutta muuttamalla tai säätämällä imulinjan käsiventtiiliä, mikäli virtausta paljon pienemmäksi halutaan. Tämä vaikuttaa tuotteen viipymään kuivaimessa. Ulostulolämpötilaa ohjataan metallihydroksidilietteen syötön määrällä. Aikaisemmissa toimeksiantajan koeajoissa tuotteen ulostulolämpötila on ollut metallihydroksidituotteilla 110–125 °C. (Toimeksiantajan koeajoraportti 2022.)

3.3 Partikkeleiden erottaminen kuivausilmasta

Kuivatut metallihydroksidipartikkelit erotettiin kuivausilmasta pussisuodattimen avulla. Kuivausilma pääsee kulkeutumaan pussisuodattimen suodatinletkujen lävitse ja sieltä edelleen kaasunpesurille. Kuivat metallihydroksidipartikkelit jäävät suodatinletkujen pintaan ja putoavat siitä edelleen PSS7-pohjalle, mistä lokerosyötin siirtää materiaalin edelleen pakkauslinjalle. Suodatinletkujen materiaalilla on suuri vaikutus tuotteen saantoon, se erottaa tehokkaasti partikkelit ilmavirrasta eikä tuote pääse karkaa-

maan kuivausilman mukana. Lisäksi suodatinletkujen ominaisuuksien täytyy olla sellaiset että, ne kestävät metallihydroksidimateriaalia ja riittävän kuumia olosuhteita sekä ettei partikkelit tartu suodatinletkun pintaan ja tukkeudu. (Toimeksiantajan työohje 2021.)

Käytössä oleva suodatinletkutyyppi on Mikropul 118 x 1860 mm, ePTFE/MAR, PT5724GTSS360, ePTFE membraanilla laminoitu meta-aramidi neulahuopa 475 g/m² jonka jatkuva lämmönkesto on 200 °C (Salonen 2023). Selvitettiin laitevalmistajalta, löytyykö sovellukseen muita parempia vaihtoehtoja, koska havaittiin että SPR1-tuotteen ulostulolämpötilalla on suuri vaikutus lopputuotteen kosteusprosenttiin. Varteenotettavia vaihtoehtoja löytyi kaksi Polymide P84 sekä PTFE Teflon suodatinletkutyyppit, joilla ominaisuudet valmistajan mukaan ovat jopa paremmat kuin olemassa olevalla mallilla. (Salonen 2023.)

Kuivattu metallihydroksidituote pakataan sisäpussillisiin 25 kg tynnyreihin tai 250 kg suursäkkeihin. Materiaali siirtyy pussisuodattimelta lokerosyöttimen avustuksella 30PAK6 vaa`an päällä olevaan keruuastiaan. Vaa`an avulla saadaan pakattua halutun painoisia tynnyreitä tai suursäkkejä. Lopputuotteenäyte saadaan otettua keruuastiasta näytekauhan avulla. Keruuastian yläpuolella on vielä sulkuventtiilillä saadaan keskeytettyä tuotteen tulo näytteenoton tai keruuastian vaihdon ajaksi. (Toimeksiantajan työohje 2021.)

4 SPRAYKUIVAUKSEN JA PESUN OPTIMOINNIN KOEJÄRJESTELYT

Koeajot aloitettiin perehtymällä toimeksiantajan aiempiin tutkimuksiin sekä työhohjeisiin. Selvisi että hieman erityyppisillä materiaaleilla, hajotinpyörän nopeuden täytyi olla vähintään 14 675 rpm (prosessin asetusarvo on 50 %). Normaalisti materiaalin pisarointi on silloin ollut riittävää. Matalammilla hajotinpyörän nopeuksilla tuotetta oli alkanut kertymään kammion seinämille. (Toimeksiantajan työhohje 2021.) Spraykuivauksia ajettiin yhteensä 28 koeajoa (TAULUKKO 1). Ensimmäiselle materiaalille ajettiin laajemmalti erilaiset parametrit läpi yhteensä 26 koeajossa, joiden perusteella valittiin sitten toiselle tuotteelle parhaat koeajoparametrit. Toista metallihydroksidimateriaalia oli rajallisesti saatavilla koeajohetkellä ja ajettiin vain kaksi koeajoa tälle tuotteelle.

Tuotteille ajettiin hajotinpyörän minimi- ja maksimiarvot, sekä muutamia pisteitä sieltä välistä, 12 715 rpm (40 %), 14 675 rpm (50 %), 16 660 rpm (60 %), 20 615 rpm (80 %) ja 24 575 rpm (100 %) nopeudet. Spraykuivaimen kuivausilman sisäänmenolämpötila aiemmissa kokeissa on ollut n. 300 °C. Nyt ajettiin metallihydroksidituotteille 350 °C, 300 °C sekä 250 °C. Sisäänmenolämpötila on hieman haastava hallita, koska rajoittavana tekijänä on kuivauskaasun lämmittämisen tarkoitettujen vastuspakettien rajallinen teho. Myös kuivauskaasun virtaama vaikuttaa suoraan sisäänmenolämpötilaan.

Ulostulolämpötila oli aikaisemmissa tutkimuksissa pidetty 110–125 °C:n lämpötilassa (Toimeksiantajan koeajoraportti 2022). Aiemmin oletettiin, että spraykuivaimen jälkeisen pussisuodattimen pussit eivät kestäisi korkeampia lämpötiloja. Asia selvitettiin pussisuodatinvalmistajalta, ja käytössä olevat pussisuodattimen pussit kestävätkin jopa 200 °C:n jatkuvaa lämpötilaa. Ajettiin tuotteille maksimi- ja minimiulostulolämpötilat sekä muutamia pisteitä sieltä välistä. Ajettiin 105 °C:n, 120 °C:n, 130 °C:n, 140 °C:n, 160 °C:n, 190 °C:n ulostulolämpötilat.

Kuivauskaasunvirtaus oli aikaisemmissa toimeksiantajan ajoissa ollut 300–350 Nm³/h, joka on ollut hyväksi havaittu (Toimeksiantajan koeajoraportti, 2022). Spraykuivainta ajettiin myös selvästi laajemmilla virtauksilla kuten 300 Nm³/h, 325 Nm³/h, 355 Nm³/h, 375 Nm³/h, 400 Nm³/h, 425 Nm³/h ja 450 Nm³/h. Lopuksi ajettiin spraykuivainta myös erilaisilla kiintoaine-nestepitoisuuksilla kuten 0,5 kg/l, 1.0 kg/l ja 1,3 kg/l.

TAULUKKO 1. Spraykuivausten ajoparametrit

AJO NRO	SISÄÄN- MENO [°C]	ULOS- TULO [°C]	HAJOTIN- PYÖRÄ [%]	KAASUN VIRTAUS [Nm³/h]	KAMMION- PAINE [mbar]
1	340	120	50	360	-5,1
2	340	130	50	355	-5,1
3	340	140	50	345	-5,1
4	340	160	50	325	-5,1
5	340	190	50	300	-5,1
6	330	105	50	380	-5,1
7	350	140	50	355	-5,3
8	300	140	50	350	-5,3
9	250	140	50	360	-5,9
10	310	140	100	380	-6,3
11	310	140	80	365	-6,1
12	320	140	60	365	-6,1
13	320	140	40	365	-6,1
14	260	140	80	450	-9
15	260	140	80	425	-8
16	260	140	80	400	-7
17	275	140	80	400	-7
18	280	140	80	395	-7
19	280	140	80	395	-7
20	310	140	60	385	-6,7
21	310	140	80	385	-6,7
22	310	140	100	385	-6,7
23	287	170	100	373	-7,5
24	340	130	60	391	-6,5
25	300	140	80	391	-7
26	300	140	80	391	-7
27	275	140	60	420	-7,3
28	260	150	100	427	-8,5

4.1 Kuivausparametrien selvitys

Ensimmäinen tutkittava materiaali oli pienen D50-partikkelikoon 3,5 µm:n metallihydroksidimateriaali. Kuivauksessa oli tärkeää, että se säilyisi muuttumattomana partikkelikooltaan ja ominaisuuksiltaan sekä hapetusaste saataisiin halutulle 2,4–2,5 tasolle ja tuote pysymään stabiilina kuivauksen jälkeen. Kuivauksen tavoitteena oli myös saavuttaa riittävän matala kosteusprosentti, mielellään alle 0,5 %:n taso, sillä ylimääräisen veden jääminen materiaaliin lisää tuotteen kuljetuskustannuksia, joten se ei ole taloudellisesti kannattavaa.

Toinen tutkittava materiaali oli myös kahdesta eri metallista valmistettu metallihydroksidimateriaali, jonka D50-partikkelikoko oli 6 µm. Materiaalin tiedettiin pidättävän kosteutta lujemmin ominaisuuksiensa, kuten korkean pinta-alan sekä huokoisuutensa takia ja siten olevan selvästi hankalammin kuivattava. Tärkeää tuotteessa oli myös se, että tuote säilyisi stabiilina ja kosteus sekä hapetusaste saataisiin halutulle 2,8–2,9 tasolle.

Materiaaleja oli aiemmin kuivattu Ekato-kuivaimella ja Memmert-kuivaimella, joista oli analyysit olemassa ja niihin vertaamalla tutkin, miten materiaali käyttäytyi spraykuivauksessa. Kuivatusta tuotteesta analysoitiin mm. kosteusprosentti, pinta-ala (SSA), tiheys, epäpuhtaudet, partikkelikoko (D50), SEM-kuvat, murskatut SEM-kuvat, väri ja hapetusaste.

Kuivauskokeet aloitettiin spraykuivaimen useimmin käytetyillä ajoarvoilla. Parametrien säätö aloitettiin tuotteen ulostulolämpötiloja muuttamalla, tämän jälkeen kuivausilman sisäänmenolämpötilaa ja sitten siirryttiin muuttamaan hajotinpyörän nopeuksia. Seuraavaksi muutettiin kammion painetta ja kuivausilman määrää. Lopuksi kun optimaaliset ajoarvot oli löydetty, niin muutettiin vielä syöteliikkeen kiintoaine-nestesuhdetta ja tutkittiin, miten tämä vaikuttaa tuotteeseen. Joitain kokeita toistettiin niiden tulosten luotettavuuden varmistamiseksi.

4.2 Spraykuivaimen pesutapa

Spraykuivain täytyy puhdistaa ajojen välissä huolellisesti, sillä sprayn kammioon jäi toisinaan runsaasti materiaalia, kuten huomamme kuvasta 1. Kuvassa 2 esitettynä puolestaan puhdistettu spraykuivaimen kammio. Samanlaisten, mutta eri erää olevien tuotteiden aikana spraykuivaimen puhdistaminen voitiin tehdä kevyemmin kuin jos tuote vaihtuu, jolloin kontaminaatio riski on suurempi. Spraykuivaimen

puhdistus alkoi aina siitä, kun edellinen koeajosarja päättyi. Aluksi käännettiin ajo tuotteelta vedelle eli siirrettiin imuletku spraykuivaimen syötepulpista vesisäiliöön ja laitettiin alasajoastia pakkauslinjan loppupäähän. Spraykuivainta ajettiin vedellä noin puolentunnin ajan, mikä oli todettu toimeksiantajan aiemmissa kokeissa riittäväksi, että syöttölinja ja pumppu puhdistuivat metallihydroksidilietteestä eivätkä metallihydroksidilietteet jämähtänyt linjaan tai pumpulle. Tämän jälkeen spraykuivaimelle ja pussisuodattimelle laitettiin paineilmatäryt päälle, jolloin saatiin seinämiin tarttuneet partikkelit irtoamaan ja poistumaan linjasta imujen mukana. Kun tuotetta ei enää kertynyt alasajoastiaan, voitiin täryt sammuttaa ja ajaa spraykuivain kokonaan alas. Seuraavaksi suljettiin imulinjan käsiventtiili, että imut saatiin kokonaan pois päältä, ettei hapotusliete kulkeudu pussisuodattimille ja pakkauslinjalle saakka. Spraylaitteistoa pestiin laimealla happoliuoksella sekä huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä ja laitteisto kuivattiin. Seuraavaksi spraylaitteistoa puulattiin uudella materiaalilla halutun ajan. Uutta materiaalia ajettiin aluksi 25 kg puulausastiaan, jonka jälkeen varsinainen tuotteen keräys alkoi. Jokaisen ajon analyyseistä sekä SEM-kuvista seurattiin peseytymisen onnistumista. Puulauksella tarkoitetaan sitä, että spraykuivainta operoidaan halutuilla parametreilla ja tuotteella tietyn ajan ja varmistetaan siitä, että ajo stabiloituu ja linjalta tuleva tuote on varmasti vaihtunut kokonaan ennen kuin varsinainen tuotteen keräys aloitetaan ja vältetään kontaminaatoriskit. (Toimeksiantajan työohje 2021.)



KUVA 1. Puhdistamaton spraykuivimen kammio (Andersson 2023.)



KUVA 2. Puhdistettu spraykuivaimen kammio (Andersson 2023.)

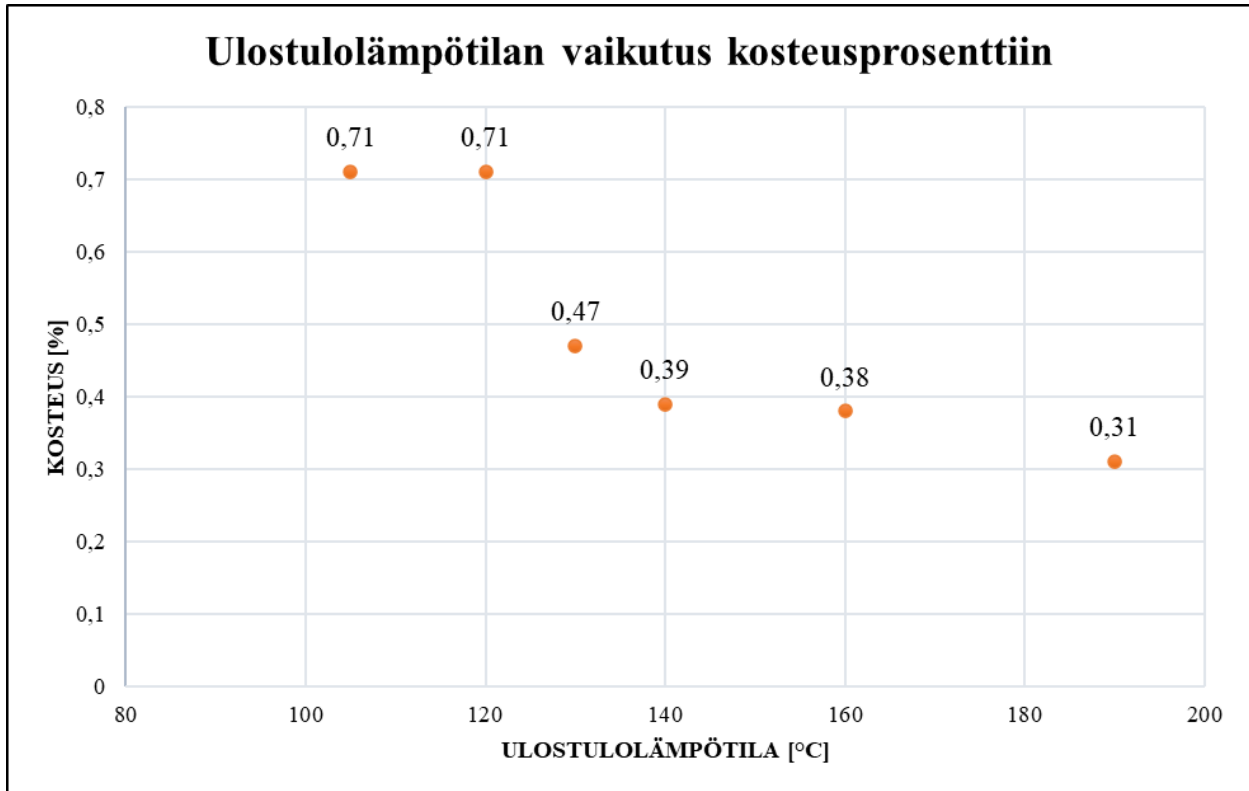
5 SPRAYKUIVAUKSEN JA PESUN OPTIMOINTIKOKEIDEN TULOKSET

Spraykuivauskokeita ajettiin useita koeajosarjoja, joiden välissä spraylaitteisto hapotettiin ja pestiin. Koeajosarjojen kesken myös tuli vastaan tilanteita, jolloin tuotetta kertyi kammion seinämille niin paljon, että laitteiston joutui puhdistaa ja näin puhdistamiseen löytyi sopivat menetelmät ja puhdistumisen onnistumista voitiin seurata koeajojen edetessä. Spraykuivauskoeajot ajettiin seuraavassa järjestyksessä; aluksi säädettiin tuotteen ulostulolämpötilaa, sisäänmenolämpötilaa, hajotinpyörän nopeutta, kuivauskaasunvirtausta, syötteen kiintoainepitoisuutta, uudelleen hajotin pyörän nopeuksia eri järjestyksessä. Seuraavaksi valittiin analyysien perusteella parhaat arvot, riittävän hyvät arvot mutta taloudelliset, sitten kokeiltiin vielä korkeimmalla mahdollisella kiintoaine-nestesuhteella ja lopuksi ajettiin pidempi koeajo hyväksi havaituilla arvoilla. Toiselle metallihydroksidimateriaalille ajettiin kaksi koeajoa tuotteen rajallisen saatavuuden takia koeajohetkellä. Ensiksi ajettiin edellisten koeajojen perusteella erinomaisilla ajoarvoilla koeajo ja seuraavaksi parhailta mahdollisilla. Kunkin koeajosarjan tuotteet analysoitiin laadunvalvontalaboratoriossa ja tuotteista määritettiin pinta-ala (SSA), kosteusprosentti (KOSTEUS %), hiilen pitoisuus (HIILIMÄÄRÄ, C), partikkelikoko (D50,SPAN), hapetusaste, Nämä kaikki tulokset on taulukoitu ja esitetty alla olevissa kappaleissa. Kutakin koesarjaa on tarkasteltu etenkin kosteusprosentin suhteen ja nämä tulokset on esitetty kuvaajin. Kaikista tuotteista otettiin myös SEM-kuvat, joiden avulla tutkittiin tuotteita visuaalisesti, mutta nämä tulokset ovat salassa pidettäviä eikä näitä täten ole julkaistu.

5.1 Ensimmäinen metallihydroksidimateriaali

Ensimmäisen koeajosarjan ajot 1–6; Ajo1:n kuivauksen parametreiksi valikoitui aikaisempien ajojen pohjalta kuivausilman sisäänmenolämpötilaksi 340 °C, ulostulolämpötilaksi 120 °C, hajotinpyörän nopeudeksi 50 % (14 675 rpm) sekä kammion paineeksi -5,1 mbaria ja kuivausilman virtaukseksi 360 Nm³/h. Pulppiin lietettiin Oberlin-pestyä ja suodatettua metallihydroksidikakkua 74 kg ja ionivaihdettua vettä 74 litraa. Materiaalia kuivattiin aluksi puulaamalla ja tämän jälkeen puhdasta tuotetta kerättiin tuotesäkkiin 5–10 kg/koeajo. Ajo 2:n tuotteen ulostulolämpötilaksi muutettiin 130 °C, ajo 3:n ulostulolämpötilaksi 140 °C, ajo 4:n ulostulolämpötilaksi 160 °C ja ajo 5 ajettiin maksimiulostulolämmöillä 190 °C, jota ylemmäksi lämpötilaa ei enää voinut nostaa tällä kuivausilmanvirtauksella, koska lämmitysvastuksien kapasiteetti ei riitä enempään. Lopuksi vielä ajettiin minimiulostulolämpötilalla 105 °C ajo 6, jolloin tuote ei enää kuivunut riittävästi ja materiaali alkoi kertyä kammion seinämille (KUVA

3). Kuten kuviosta 4 huomataan tuotteen ulostulolämpötila vaikuttaa suoraan kuivatun tuotteen kosteusprosenttiin, eli mitä kuumempaa materiaali tulee ulos, sitä matalampi kosteusprosentti on. Ajoista 1–13 ei ole hapetusastemääritystä tehty väärinymmärryksen takia ja ne jäivät analysoimatta.



KUVIO 4. Spraykuivaimen ulostulolämpötilan vaikutus tuotteen kosteusprosenttiin

Taulukon 2 analyysituloksia tarkastelemalla huomataan, että tuotteen kosteusprosentti laskee ulostulolämpötilan noustessa ja päästään lopuksi hyvin matalaan kosteuteen, jopa kuivempaan kuin vertailtavalla Ekato-kuivatulla materiaalilla. Hiilen määrä on kuitenkin selvästi korkeampi varsinkin matalammilla spraykuivaimen ulostulolämpötiloilla, toisaalta hyvin korkeilla ulostulolämpötiloilla päästään hiilen määrässä jopa alemmaksi kuin vertailu näytteessä. Saatujen tulosten mukaan pinta-ala suurenee korkeissa lämpötiloissa ja on suurempi kuin Ekato-kuivatussa tuotteessa. Tuotteiden span kuitenkin ei muuttunut merkittävästi. SEM-kuvissa ei havaittu selkeitä muutoksia vertailtaviin analyysihin.

TAULUKKO 2. Ajojen 1–6 analyysitulokset sekä vertailtavan Ekato-kuivauksen tulokset

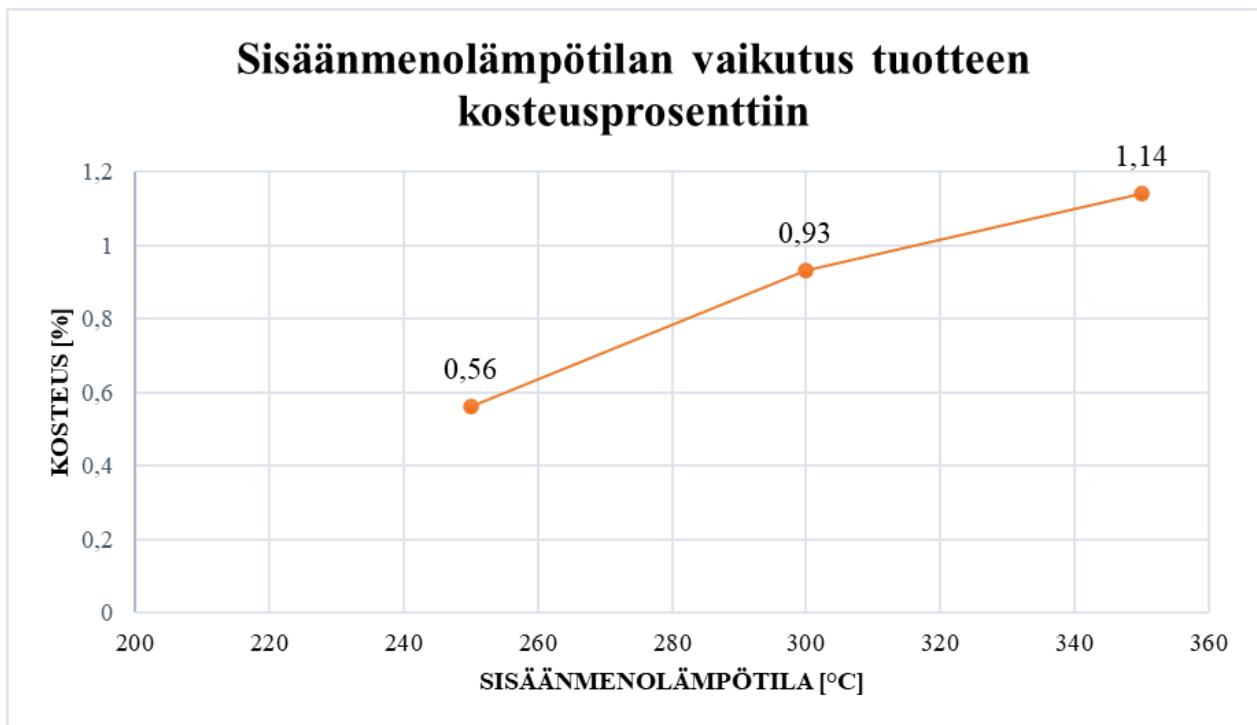
AJO NRO	ULOSTULO-LÄMPÖ [°C]	SSA [m ² /g]	KOSTEUS [%]	HIILI-MÄÄRÄ, C [g/t]	SPAN	D50 [µm]
1	120	4,31	0,71	1 920	0,543	3,8
2	130	4,92	0,47	1 586	0,526	3,8
3	140	6,38	0,39	1 290	0,544	3,8
4	160	6,59	0,38	1 148	0,552	3,8
5	190	6,61	0,31	1 104	0,544	3,8
6	105	3,72	0,71	1 754	0,527	3,8
Ekato		4,89	0,34	1 301	0,551	3,8



KUVA 3. Tuotetta kertynyt seinämiin matalan ulostulolämpötilan takia (Andersson 2023.)

Toisessa koeajosarjassa ajoissa 7–9 tutkittiin sisäänmenolämpötilan vaikutusta tuotteeseen. Ajossa 7 sisäänmenolämpötilaksi asetettiin maksimi eli 350 °C (normaalilla kuivausilmanvirtauksella ei päästä kuumempaan). Ensimmäisen koeajosarjan tulosten perusteella hajotinpyörän nopeudeksi valittiin 50 %, ulostulolämpötilaksi 140 °C ja kuivausilman virtaukseksi 355 Nm³/h. Ajossa 8 sisäänmenolämpötilaksi muutettiin 300 °C, jolloin kuivausilman lämmitysvastuksista joutui sammuttamaan 3 kW vastuspaketin ja ajossa 9 laskettiin lämpötila 250 °C:n, jolloin joutui vielä sammuttaa toisenkin 4,5 kW vastuspaketin. Puhaltimen tehoa nostettiin myös, että lämpötila saatiin laskemaan 250 °C:n ja pysymään

siinä. Havaittiin että tuotetta alkoi kertyä spraykuivaimen kammion seinämille, joten lämpötila oli liian matala spraykuivaukseen, koska tuote ei enää kuivunut riittävästi. Kuviota 5 tarkastelemalla nähdään, että spraykuivaimen sisäänmenolämpötilan ja kosteusprosentin suhde on epälooginen. Tämä johtui siitä, että edellisten ajojen päätteeksi spraylinjastoon oli jäänyt mahdollisesti kosteutta linjaston puhdistusten myötä ja ajon edetessä kosteusprosentti laskee, kun linjasto kuivuu. SEM-kuvissa ei havaittu muutoksia vertailtavaan analyysiin.



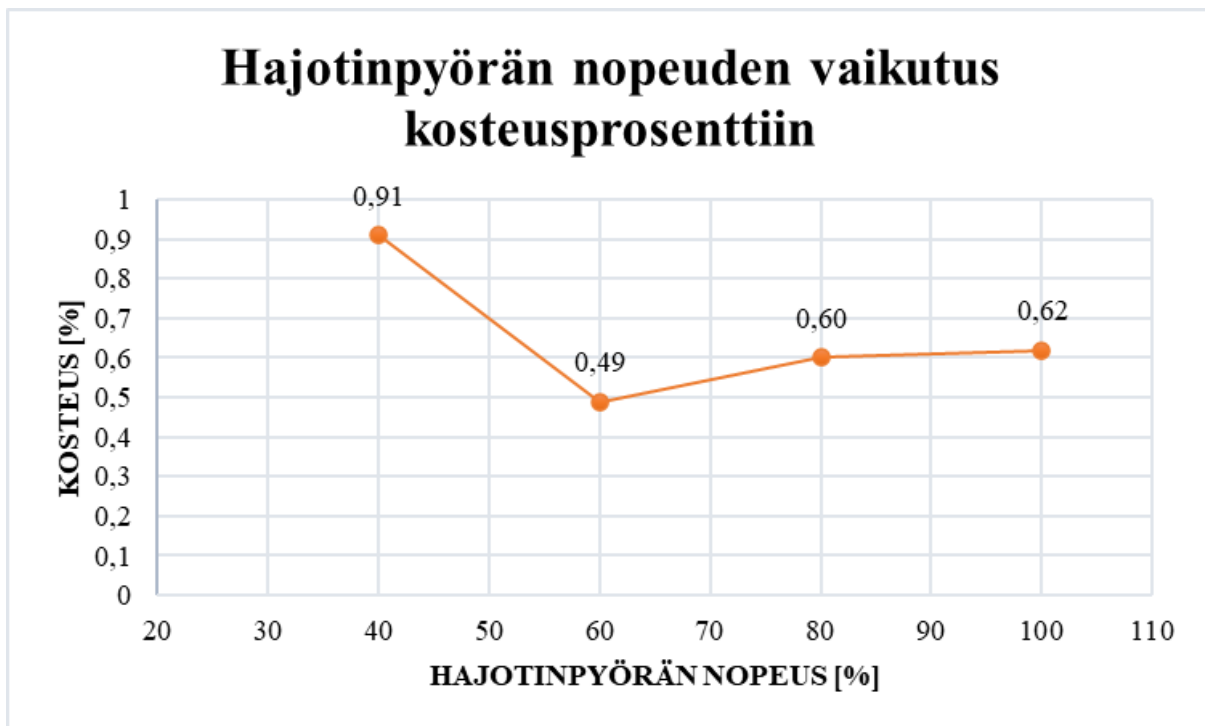
KUVIO 5. Ajat 7–9 sisäänmenolämpötilan vaikutus tuotteen kosteusprosenttiin.

Analyysituloksia tarkastelemalla huomataan, että materiaalin pinta-ala kasvaa hieman ajojen edetessä. Ajossa 7 pinta-ala on pienempi kuin vertailu tuloksissa, mutta ajoissa 8 ja 9 pinta-ala on suurempi. Kosteus laskee ajojen edetessä kuumemmasta sisäänmenolämpötilasta kylmempään, mikä on epäloogista. Hiili on selvästi korkeampi kuin vertailtavalla tuotteella ja span on samaa tasoa kuin vertailutuloksissakin. (TAULUKKO 3.)

TAULUKKO 3. Ajot 7–9 Analyysitulokset sekä vertailtava Memmert-kuivatun tulokset

AJO NRO	SSA [m ² /g]	KOSTEUS [%]	C [g/t]	SPAN	D50 [μm]
7	6,52	1,14	1 169	0,531	3,8
8	7,34	0,93	849	0,528	3,8
9	7,61	0,56	721	0,530	3,8
Memmert	7,19	0,36	603	0,519	3,8

Kolmannessa koeajosarjassa (ajot 10–13) tutkittiin hajottimen nopeuden vaikutusta tuotteeseen. (KUVIO 6). Ajossa 10 hajottimen nopeus nostettiin maksimilukemaan 100 %:n (24 575rpm), ulostulolämpötila pidettiin 140 °C:ssa ja sisäänmenolämpötilaksi valittiin 310 °C, koska kuivausilman määrän perusteella lämpötila asettui helposti sille tasolle. Kuivausilman virtaus 365 Nm³/h ja kammion paineeksi -6.1mbaria. Ajossa 11 hajotinpyörän nopeus laskettiin 80 %:n (20 615 rpm), ajossa 12 hajottimen nopeus laskettiin 60 %:n (16 660 rpm) ja ajossa 13 hajotinpyörän nopeus laskettiin 40 %:n (12 715) jonka havaittiin olevan aivan liian matala. Pisarointi ei ollut enää riittävän tehokasta ja tuote alkoi kertyä kammion seinämille.

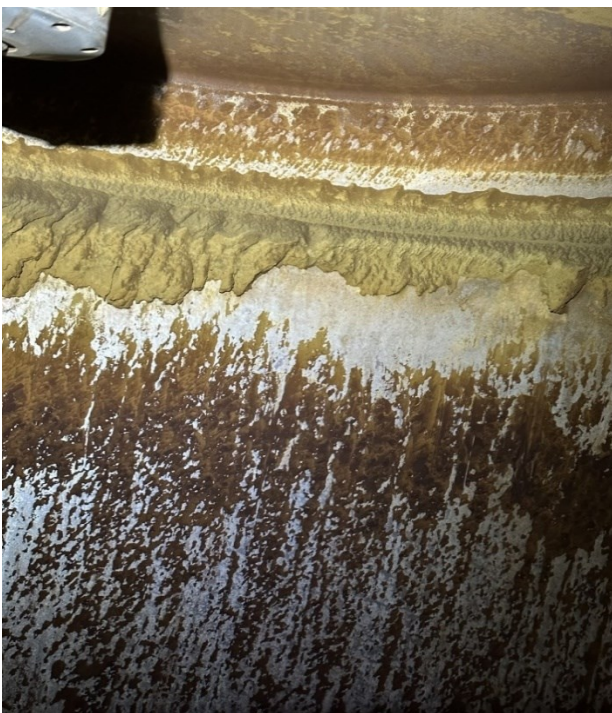


KUVIO 6. Ajot 10–13 Hajotinpyörän nopeuden vaikutus kosteusprosenttiin

Analyysituloksia tarkastelemalla havaitaan, että hajotinyörän nopeudella ei ole juurikaan vaikutusta tuotteen pinta-alaan (SSA), partikkelikokojakaumaan (span) tai hiilipitoisuuksiin (HIILIMÄÄRÄ, C) (TAULUKKO 4). Kosteusprosentti tuotteessa laskee, kun hajottimen nopeutta pienensi 100 %, 80 %:n, 60 %:n ja tämän jälkeen alkoi kosteusprosentti nousta jyrkästi, kun tuote ei kuivunut enää riittävästi. 40 %:n hajotinyörän nopeudella pisarointi ei ole tehokasta ja tuote alkaa tarttua spraykuivaimen kammion seinämiin kiinni kosteuden jäädessä liian korkealle tasolle (KUVA 4). Vertailtaviin analyyseihin verrattaessa pinta-ala on korkeampi spraykuivatulla materiaalilla kuin Memmert-kuivatulla. SEM-kuvissa ei havaittu muutoksia vertailtavaan analyysiin.

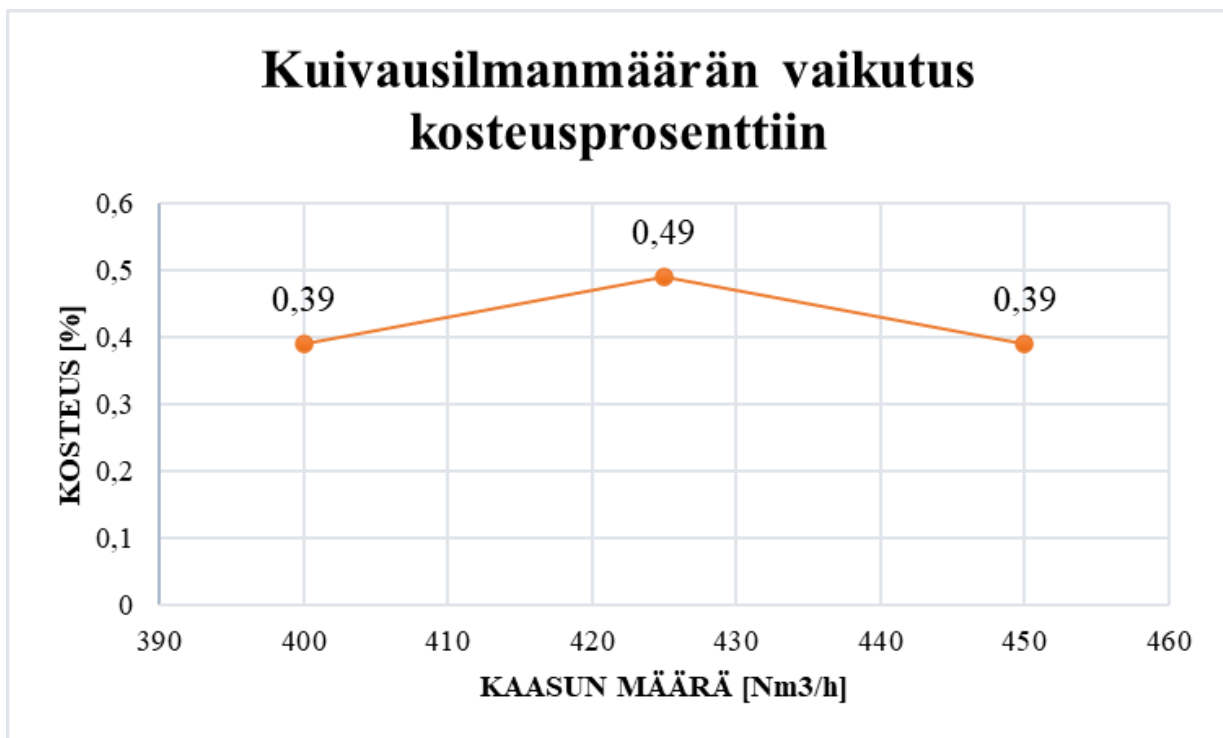
TAULUKKO 4. Ajot 10–13 Analyysitulokset sekä vertailtavan Memmert-kuivatun analyyssitulokset

AJO NRO	SSA [m²/g]	KOSTEUS [%]	HIILIMÄÄRÄ, C [g/t]	SPAN	D50 [µm]
10	8,40	0,62	679	0,524	3,7
11	8,32	0,60	637	0,524	3,7
12	8,31	0,49	700	0,524	3,7
13	8,46	0,91	666	0,524	3,7
Memmert	7,99	0,32	693	0,52	3,7



KUVA 4. Tuotetta kertyy kammioon pienellä hajotinyörän nopeudella (Andersson 2023.)

Neljännessä koeajosarjassa tutkittiin spraykammion paineen sekä kuivausilmanvirtauksen vaikutusta ajoissa 14–16 (KUVIO 7). Ajossa 14 säädettiin kammion paineeksi -9 mbaria, jolloin kuivausilmanvirtaus on $450 \text{ Nm}^3/\text{h}$, spraykuivaimen sisäänmenoilman lämpötila oli tällöin $260 \text{ }^\circ\text{C}$, puhaltimen teho joutui nostamaan 78% :n, tuotteen ulostulolämpötila oli edelleen $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ja hajotinpyörän nopeus säädettiin 80% :n, koska edellisten kokeiden perusteella se oli riittävä nopeus varmistaakseen hyvän pisaroinnin. Ajossa 15 paineeksi säädettiin -8 mbaria ja kuivausilmanvirtaus oli tällöin $425 \text{ Nm}^3/\text{h}$ sekä ajossa 16 paineeksi säädettiin -7 mbaria kuivausilmanvirtauksen ollessa tällöin $400 \text{ Nm}^3/\text{h}$.



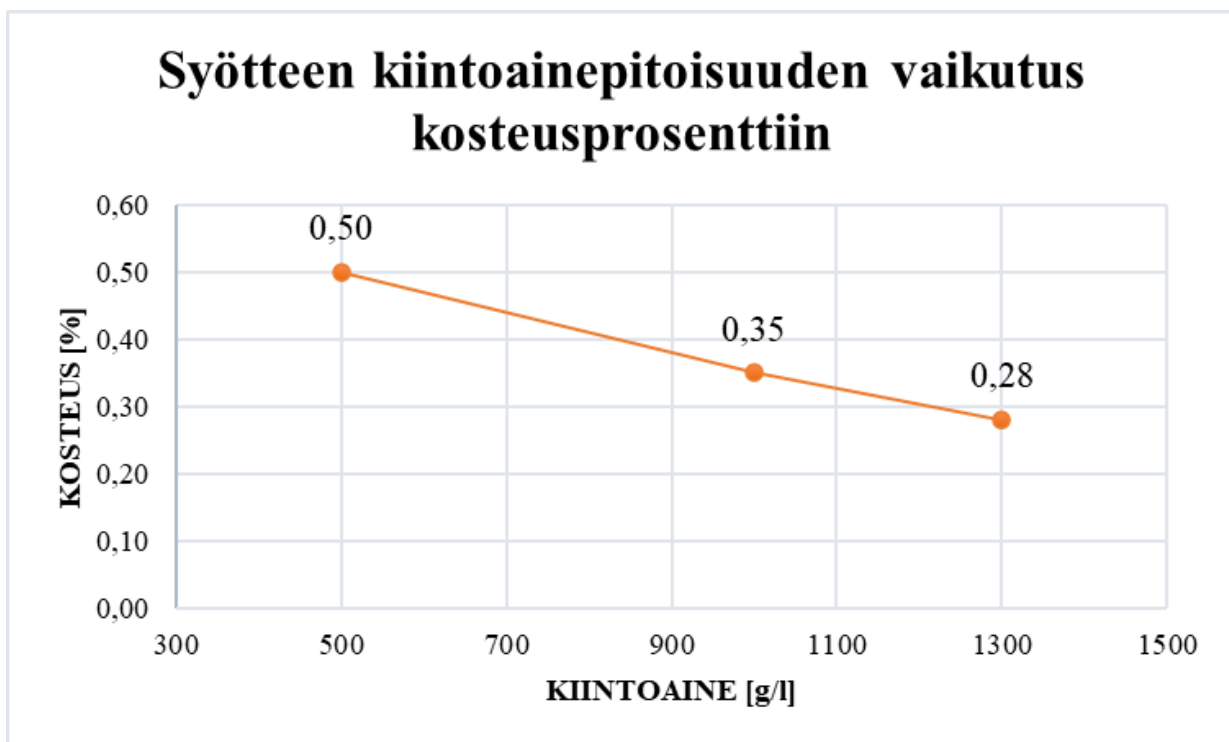
KUVIO 7. Ajet 14–16. Kuivausilmanmäärän vaikutus tuotteen kosteusprosenttiin

Analyysituloksia tarkastelemalla havaitaan, että kuivausilmanmäärä ei juurikaan vaikuta tuotteen pinta-alaan. Kosteusprosentti puolestaan hieman putoaa ajojen 14 sekä 15 välillä ja edelleen ajon 16 välillä. Hiilen pitoisuus on korkeampi spraykuivatuissa, kun vertailtavassa analyysissä. Hapetusaste saadaan erinomaiselle tasolle, eikä hapetusasteessa ole juurikaan eroa ajojen välillä. Toimeksiantajalta saatujen lähtötietojen mukaan tuote on stabiilissa hapetusilassa, kun hapetusaste on lähellä $2,30$ ensimmäisen metallihydroksidimateriaalin kohdalla (TAULUKKO 5). SEM-kuvissa ei muutoksia vertailtavaan analyysiin.

TAULUKKO 5. Ajojen 14–16 analyysitulokset sekä vertailtavat analyysit

AJO NRO	SSA [m ² /g]	KOSTEUS [%]	HIILMÄÄRÄ, C [g/t]	HAPETUS- ASTE	D50 [µm]
14	7,51	0,62	730	2,27	3,7
15	7,83	0,60	706	2,28	3,7
16	7,85	0,49	671	2,30	3,7
Memmert	7,47	0,52	623	2,42	3,7

Viidennessä koeajosarjassa (ajot 17–19) tutkittiin spraykuivauksen onnistumista erilaisilla kiintoainepitoisuuksilla (KUVIO 8). Syötettä valmistettiin laskennallisesti kolmella eri kiintoainepitoisuudella ja ajettiin jokainen koe samoilla ajoparametreilla. Kuivausilman sisäänmenolämpötila oli 280 °C, ulostulolämpötila oli 140 °C, hajottimen nopeus 80 % ja kammion paineeksi säädettiin -7 mbaria ja ilmanvirtaus oli noin 400 Nm³/h. Ajoarvot valittiin aikaisemmista ajoista saatujen analyysien perusteella, valiten parhaita tuloksia tuottavat arvot.



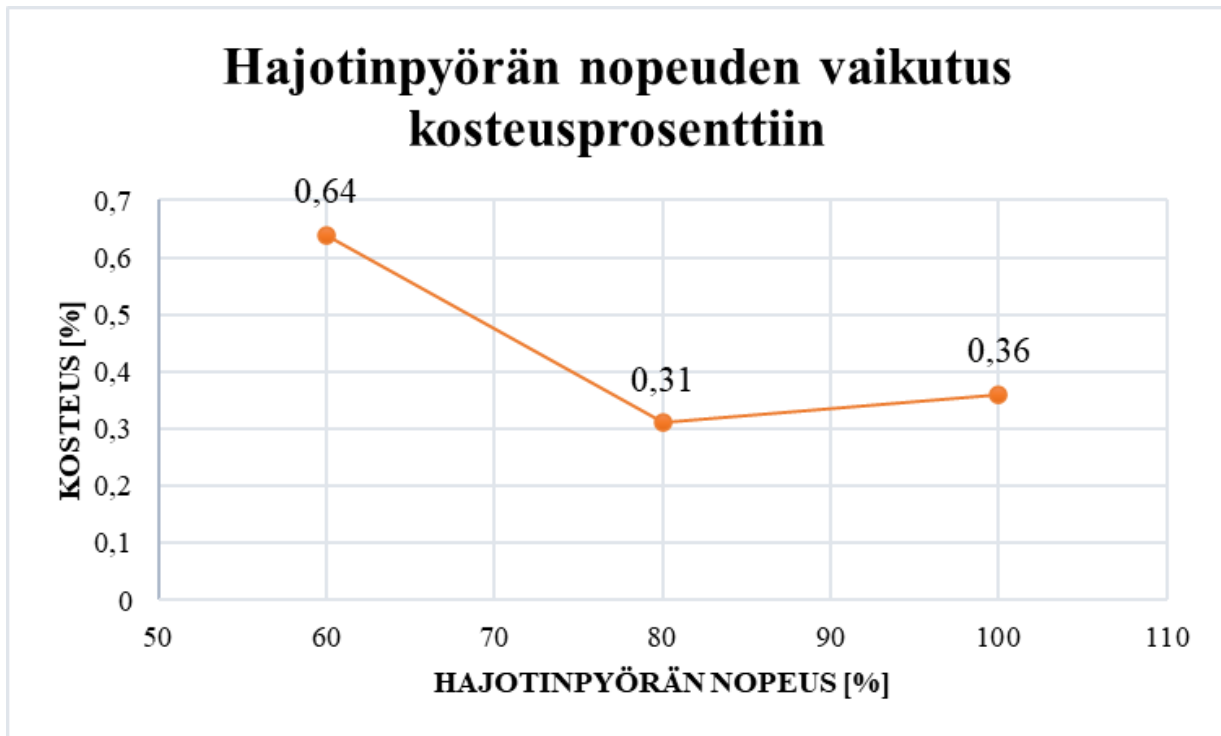
KUVIO 8. Syötteen kiintoainepitoisuuden vaikutus tuotteen kosteusprosenttiin

Analyysituloksia tarkastelemalla huomataan, että kosteusprosentti putoaa selvästi syötelietteen kiintoainepitoisuuden noustessa. Tämä on varsin loogista, koska silloin kosteutta on vähemmän poistettavana materiaa livirrasta. Pinta-ala vaihtelee hieman ajojen välillä mittaushajonnan takia ja hiilipitoisuus on selvästi korkeammalla tasolla ajossa 17 ja laskee ajoissa 18 sekä 19. Hapetusaste päättyy hyvälle tasolle, koska se on hyvin lähellä toimeksiantajalta saatua arvoa ja on samaa luokkaa näiden ajojen välillä (TAULUKKO 6). SEM-kuvissa ei havaittu muutoksia vertailtavaan analyysiin.

TAULUKKO 6. Ajojen 17–19 Analyysitulokset sekä vertailtavat analyysit

AJO NRO	SSA [m ² /g]	KOSTEUS [%]	HIILI- MÄÄRÄ, C [g/t]	SYÖTTÖ- LIUOS PIT. [g/l]	HAPE- TUS- ASTE	D50 [µm]
17	7,07	0,50	938	500	2,27	3,7
18	8,03	0,35	689	1 000	2,28	3,7
19	7,29	0,28	606	1 300	2,25	3,8
Mem- mert	7,47	0,52	693	ei tiedossa	2,42	3,7

Ajoissa 20–22 toistettiin ajojen 10–12 kuivausparametrit nyt eri järjestyksessä niin, että ajettiin hajoitinpyörän nopeudet järjestyksessä 60–80–100 % (KUVIO 9). Sisäänmenolämpötilan, ulostulolämpötilan sekä kuivausilman määrän ollessa vastaavat, koska oli epäily siitä, että spraykuivauksen kosteusprosentti tuotteessa mahdollisesti pienenee aina koeajon jatkuessa pidempään. Spraykuivaimen kammiot sekä muut osat sitoo lämpöä hyvin pitkään ajon aloituksesta ennen kuin laitteisto on stabiilissa lämpötilassa. Tämä vaikuttaa lyhyemmissä ajoissa siten, että ajon alussa tuotteen kuivuminen on hieman heikompaa ja paranee ajon jatkuessa pidempään kuten tuloksistakin sen huomaa.



KUVIO 9. Hajotinpyörän nopeuden vaikutus tuotteen kosteusprosenttiin.

Ajojen 20–22 analyysituloksista havaitaan, että kosteusprosentti on selvästi korkeampi 60 %:n hajotinpyörän nopeudella ja pienenee lähes puoleen, kun hajotinpyörän nopeuden nostaa riittävän korkealle. Hapetusaste nousee tuotteen kannalta stabiilille tasolle, eikä hajotinpyörän nopeudella ole siihen juurikaan vaikutusta (TAULUKKO 7).

TAULUKKO 7. Ajojen 20–22 Analyysitulokset sekä vertailtavat analyysit

AJO NRO	SSA [m ² /g]	KOSTEUS [%]	HIILIMÄÄRÄ, C [g/t]	HAPETUS-ASTE	D50 [µm]
20	6,51	0,64	777	2,23	3,8
21	7,20	0,31	708	2,25	3,8
22	7,07	0,36	616	2,26	3,8
Memmert	6,55	0,63	700	2,43	3,8

Ajoon 23 valittiin kaikista aiemmista ajetuista ajoista parhaimmaksi todetut parametrit pois lukien syöteliikkeen korkea kiintoainepitoisuus materiaalin rajallisen määrän takia. Hajotinpyörän nopeudeksi valittiin 100 % pisaroinnin maksimoimiseksi, ulostulolämpötilaksi 170 °C kammion paineeksi -7,5 mbaria. Ajoon 24 valittiin riittävän hyvät parametrit tuotteen kuivausta ajatellen eli sellaiset arvot, joilla saadaan vielä tuotteen ominaisuudet halutulle tasolle aiempien koeajojen analyysien perusteella ja että

spraykuivaimen ajaminen on vielä mahdollista ilman ongelmia. Taloudelliselta kannaltakin on järkevää valita sellaiset arvot, jolloin energiaa ei kulu turhaan. Valittiin hajotinpyörän nopeudeksi 60 %, ulostulolämpötilaksi 130 °C ja kammion paineeksi -6,5 mbaria. Ajojen 23 ja 24 analyysituloksista havaittiin, että molemmilla arvoilla saadaan hyviä tuloksia kosteuden osalta, hapetusasteessa päästään hieman isompaan lukemaan ajossa 23. Vertailtavan Memmert-kuivaukseen verrattuna spraykuivaimella päästään matalampaan kosteusprosenttiin, sekä pinta-ala nousee hieman korkeammalle tasolle (TAULUKKO 8). SEM-kuvissa ei havaittu muutoksia vertailtavaan analyysiin.

TAULUKKO 8. Ajojen 23–24 Analyysitulokset

AJO NRO	SSA [m²/g]	KOSTEUS [%]	HIILIMÄÄRÄ, C [g/t]	HAPETUS- ASTE	D50 [µm]
23	7,14	0,36	551	2,33	3,8
24	7,17	0,32	580	2,26	3,8
Memmert	6,23	0,37	625	2,43	3,8

Ajossa 25 päätettiin tutkia yksi ajo vielä korkeammalla laskennallisella kiintoainepitoisuudella 1 500 g/l (TAULUKKO 9). Syöteliete on tällöin jo todella sakeaa ja alkaa tulla syötteen pumppaamisen kanssa ongelmia, eikä materiaalia saanut tasaisesti syötettyä spraykuivaimelle. Ajo kuitenkin ajettiin ja tuotteen ominaisuudet eivät enää parantuneet kyseisessä ajossa. Ulostulolämpötilana oli 140 °C, hajotinpyörännopeus oli 80 % ja kammion paineeksi valittiin aikaisemmin hyväksi todettu -7mbaria.

TAULUKKO 9. Ajon 25 analyysitulokset

AJO NRO	SSA [m²/g]	KOSTEUS [%]	HIILIMÄÄRÄ, C [g/t]	HAPETUS- ASTE	SYÖTTÖLIUOS PIT. [g/l]	D50 [µm]
25	7,28	0,41	674	2,20	1 500	3,8
Memmert	6,23	0,37	625	ei tiedossa	2,43	3,8

Ajossa 26 ajettiin yksittäinen pidempi kuivaus, missä kuivausparametrit pidettiin vakiona koko ajon läpi. Ulostulolämpötila oli 140 °C, hajotinpyörän nopeus 80 % ja kammion paineeksi valittiin -7mbaria, tuotetta kuivattiin suurempi määrä ja tutkittiin miten pidempi ajo vaikuttaa materiaalin käyttäytymiseen. Ajon 26 analyysituloksia tarkastelemalla huomataan, että tuotteen pinta-ala on kasvanut ver-

tailuanalyysiin nähden eikä tämä ole enää mittaushajonnasta johtuvaa, kosteusprosentti, hiili sekä hapetusaste ovat hyvällä tasolla (TAULUKKO 10). SEM-kuvissa ei havaittu muutoksia vertailtavaan analyysiin.

TAULUKKO 10. Ajon 26 analyysitulokset

AJO NRO	SSA [m²/g]	KOSTEUS [%]	HIILIMÄÄRÄ, C [g/t]	HAPETUSASTE	D50 [µm]
26	9,47	0,55	572	2,26	3,8
Memmert	6,65	0,14	590	2,48	3,8

5.2 Toinen metallihydroksidimateriaali

Ensimmäisen metallihydroksidin koeajosarja oli laaja ja siitä saatujen tulosten perusteella toiselle erityyppiselle 6 µm:n korkean pinta-alan materiaalille suoritettiin kaksi koeajoa. Materiaalin rajallisen saatavuuden takia koeajohetkellä kokeita ei ollut mahdollista suorittaa enempää. Valittiin edellisen tulosten perusteella ensimmäiseen ajoon arvot, joilla aiemmin päästiin haluttuihin tuloksiin sekä toiseen kokeeseen selvästi erilaiset parametrit. Tutkittiin päästäänkö myös tässä kuivauksessa haluttuihin arvoihin tuotteessa. Ajoon 27 valittiin hajotinpyörän nopeudeksi 60 % ja ulostulolämpötilaksi 140 °C ja kammion paineeksi -7.3 mbaria. Ajossa 28 nostettiin hajotinpyörän nopeus 100 %:n, ulostulolämpötila 150 °C:n ja kammion paineeksi -8,5 mbaria

Ajojen 27 ja 28 analyysituloksia tarkastelemalla havaitaan, että kosteusprosentissa ei saavutettu haluttua 0,5 %:n tasoa vaan materiaali jäi hieman kosteammaksi. Pinta-ala sekä hiilitaso kasvaa paljon spraykuivauksessa verrattuna Ekato-kuivaukseen. Hapetusaste sen sijaan saadaan selvästi korkeammalle tasolle spraykuivauksessa (TAULUKKO 11). SEM-kuvissa ei havaittu muutoksia vertailtavaan analyysiin

TAULUKKO 11. Ajojen 27–28 analyysitulokset sekä vertailtava Ekato-kuivauksen tulokset

AJO NRO	SSA [m²/g]	KOSTEUS [%]	HIILIMÄÄRÄ, C [g/t]	HAPETUSASTE	D50 [µm]
27	30,15	1,56	797	2,87	5,9
28	32,68	1,04	668	2,90	6,0
Ekato	26,46	1,07	174	2,54	6,4

5.3 Tuotteiden stabiiliuden seuranta

Koeajoista valittiin muutamia ajoja, jotka olivat saaneet lupaavimpia tuloksia. Ajoille 14, 19, 24 ja 28:n suoritettiin yhden kuukauden stabiilius seuranta. Seurantanäytteet merkittiin 14,1, 19,1, 24,1 sekä 28,1 merkinnöillä. Tuotteet säilöttiin sisäpussilla varustettuihin kannellisiin tynnyreihin kuukauden ajaksi ja tämän jälkeen otettiin tynnyreistä uudet näytteet ja analysoitiin ne. Saatuja tuloksia vertailtiin alkuperäisiin, miten hapetusaste tai kosteusprosentti muuttunut. Analyysituloksia tutkimalla havaitaan, että kosteusprosentti tuotteissa nousee säilytyksen aikana selvästi pois lukien ajo 28,1. Kosteus nousee säilytyksen aikana, koska tuotteet olivat säilytyksessä ulko-varastossa missä, on lämpötila ja kosteus vaihteluita. Tuote imee itseensä kosteutta ilmankosteudesta. Ajo 28,1 kosteus oli jo kokeen alussa hie- man korkeammalla tasolla, joten se ei ole yhtä herkkä ilmankosteuden vaihteluille. Muuten tuotteiden stabiilius seurannassa ei tapahdu merkittäviä muutoksia, hiilitason muutokset ovat normivaihtelua, joka tulee näytteenotosta, käsittelystä sekä analyysistä. Visuaalisesti tuotteita tarkastelemalla niissä ei huomaa värimuutoksia, raitoja tai sävyeroja, joten tämäkin viittaa siihen, että tuotteet pysyvät stabiileina (TAULUKKO 12.)

TAULUKKO 12. Stabiilius seurannan analyysitulokset.

AJO NRO	SSA [m ² /g]	KOSTEUS [%]	HIILIMÄÄRÄ, C [g/t]	HAPETUS- ASTE	D50 [µm]
14	7,51	0,39	730	2,27	3,7
14,1	7,54	0,63	779	2,21	3,7
19	7,29	0,28	606	2,25	3,8
19,1	6,74	0,44	577	2,23	3,8
24	7,17	0,32	580	2,26	3,8
24,1	7,17	0,57	688	2,30	3,8
28	32,68	1,04	668	2,90	6,0
28,1	31,85	1,07	777	2,90	6,0

5.4 Spraykuivaimen pesutapa

Spraykuivaimelle löydettiin hyvä pesutapa. Kun spray oli ajettu alas, niin syöttöpulppi huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä ja valmistettiin pulppiin hapotusliuos. 120 litraa ionivettä, 5 litraa rikkihappoa (220g/l) sekä 500 grammaa askorbiinihappojauhetta (100%). Pesuliuos siirrettiin syöttöpumpulla syöttölinjaa pitkin spraykuivaimen hajotinpyörälle ja siitä edelleen kammion seinämille, jolloin kammio ja syöttölinjasto puhdistui kokonaan metallihydroksidista. Puhdasta ionivettä ajettiin vielä hapotusliuoksen jälkeen 125 l, että kammio ja syöttölinjasto saatiin huuhdeltua kunnolla. Spraykuivaimelle jäänyt kosteus saatiin pois avaamalla imulinjan käsiventtiili, että laitteiston läpi saatiin ilmavirtaus aikaiseksi. Lisäksi kammion pohjaan kytkettiin paineilmaletku ja kuivattiin paineilmalla kammio sekä linjapussisuodattimelle. Seuraava ajo laitettiin päälle, kun spraykuivain oli kuivunut riittävästi, tämä voitiin tarkastaa visuaalisesti kammion seinässä olevasta kurkistusluukusta. (KUVA 2.)

Tuotteenvaihdossa, jossa vaihtui kemiallisen tuotteen koostumus eikä vaan saman tuotteen erä, tarvittiin laajempi pesuprosessi. Edellä mainittujen pesujen (ionivaihdettuvesi ja happopesu) lisäksi suoritettiin pussisuodattimien vaihto uusiin. Pussisuodattimen kansi avattiin ja poistettiin vanhat pussit, silloin pääsi pesemään myös pussisuodatin sisältä sekä pussisuodattimelta pakkaukselle tulevan linjan. Kun pussisuodatin pestiin, täytyi myös pussisuodattimen alla oleva lokerosyötin laittaa päälle ja pakkaukselinjan loppuun kytkeä poistoletku, jolloin saatiin pesuvedet otettua hallitusti talteen ja pesu on turvallista

suorittaa. Pesun jälkeen linja täytyi jättää auki kuivumaan vuorokaudeksi ennen uusien suodatin pussien asennusta. Pesun onnistumista seurattiin visuaalisesti tarkkailemalla sekä analyysituloksista seuraamalla, että näkyykö uuden tuotteen seassa jäämiä vanhasta tuotteesta. Seuraavan kuivattavan tuotteen SEM-kuvista pystyttiin myös näkemään, mikäli siellä oli jäämiä edellisestä tuotteesta.

6 YHTEENVETO JA POHDINTA

Työn tavoitteena oli selvittää optimaaliset parametrit metallihydroksidituotteiden kuivaukseen sekä se, kestävätkö tuotteet spraykuivauksen. Ensimmäisen metallihydroksidituotteen kuivauksessa SEM-kuvista tarkastelemalla havaittiin materiaalin säilyttävän erinomaisesti morfologiansa. Vertailtaessa SEM-kuvia aikaisemmin Memmert- tai Ekato-kuivattuihin tuotteisiin säilyi tuote ennallaan tai lähes muuttumattomana. SEM-kuvat kuuluvat toimeksiantajalle salattuna toimitettuun materiaaliin eikä niitä julkaista tässä työssä. Spraykuivauksen jälkeen kosteusprosentti saatiin halutulle alle 0,5 %:n tasolle ja hapetusaste nousi myös 2,33:n tasolle eli hyvin lähelle toimeksiantajan kertomaa teoreettista maksimia 2,5. Materiaali on fyysisiltä ominaisuuksiltaan sellainen, että se luovuttaa kosteuden pois helposti, koska se ei ole kovin huokoinen materiaali ja sen pinta-ala ei ole erityisen suuri. Spraykuivaukselle löytyi erinomaiset parametrit, joten spraykuivausta voidaan käyttää tämän kaltaisen tuotteen kuivauksessa. Stabiilius-seurannassa tuotteet pysyivät hyvin stabiileina. Ainoastaan kosteusprosentti tuotteissa nousi hieman, mikä johtui siitä, että tuotteet säilytettiin ulkoilmavarastossa, missä ilmankosteus ja lämpötilanvaihtelut ovat suuria, joten tuotteet pääsivät sitomaan kosteutta itseensä. Tuotteen pinta-ala hieman ajojen välillä muuttui, mutta tämä johtui suurimmaksi osaksi normaalista mittaushajonnasta.

Toisen metallihydroksidimateriaalin spraykuivauksen jälkeen hapetusasteen havaittiin nousevan toimeksiantajan kertomalle stabiilille 2,9:n hapetustasolle ja täten tuote on hapettunut loppuun saakka. Kun vertailtavan Ekato-kuivaimella kuivatun materiaalin hapetusaste oli jäänyt 2,54:n tasolle ja tämä viittaa siihen, että tuote ei ollut hapettunut loppuun saakka stabiiliksi. Materiaalin kosteusprosentti jäi parhaimmillakin ajoarvoilla noin 1 %:n tasolle, joka johtuu materiaalin fyysisistä ominaisuuksista. SEM-kuvia tarkastelemalla havaitaan tuotteen huokoisuus sekä vaahtomainen rakenne. Koska materiaali on huokoista ja erittäin korkean pinta-alan tuote, joten se pidättää kosteutta hyvin ja siksi tuotteen kuivaaminen matalaan alle 0,5 %:n kosteusprosenttiin vaatisi runsaasti energiaa. Spraykuivauksessa havaittiin myös materiaalista riippumatta, että materiaalin hiilitaso [g/t] nousee merkittävästi verrattuna aikaisempiin käytettyihin kuivausmenetelmiin. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että joudutaan käyttämään niin kuumia olosuhteita spraykuivauksessa. Vertailtavilla kuivaimilla lämpötilat ovat koko ajan aikana maksimissaankin vain 110–140 °C. Spraykuivaimen sisään menevän kuivausilman lämpötila taas on minimissäänkin siellä 250 °C:n tasolla, yleensä lähempänä 300 °C. Tuotteen pinta-ala pääsääntöisesti nousi spraykuivauksen jälkeen, mikä selittyy suurimmaksi osaksi mittaushajonnalla. Spraykuivauksella voi kuitenkin olla pinta-alaan suurentava vaikutus, koska osassa kokeista pinta-ala

kasvoi paljon, ettei se selity pelkästään mittaushajonnalla. Stabiiliuden seurannassa toinen metallihydrioksidimateriaali pysyi hyvin stabiilina, ainoastaan pinta-ala laski hieman, joka johtuneee vielä mittaushajonnasta. Pussisuodattimen suodatinpussin tyyppiä muuttamalla voisi saada vielä parannettua tuotteen saantoa tiheämmän suodatinmateriaalin ansiosta, sekä suodatinpussin lämpötilan kestoa parannettua, täten kuivauslämpötilaa voisi edelleen nostaa korkeammaksi. Tämä olisi vartenotettava vaihtoehto jatkoa ajatellen. Spraylaitteistolle löytyi hyvä pesutapa, jolla saadaan kontaminaatoriskit minimoitua tuotteenvaihdon välissä. Pesuhappoliuksella saatiin spraynkammio sekä linjasto visuaalisesti tarkastelemalla sekä analyysituloksia tarkastelemalla erittäin puhtaaksi.

LÄHTEET

- Anandharamakrishnan, C. & Ishwarya, S. P. 2015. *Spray Drying Techniques for Food Ingredient Encapsulation*. Newark: John Wiley & Sons, Incorporated. Saatavissa: <https://ebookcentral-proquest-com.ezproxy.centria.fi/lib/cop-ebooks/detail.action?docID=2006102>. Viitattu: 10.9.2023.
- Ishwarya, S. P. & Anandharamakrishnan, C. 2017. Spray Drying. Teoksessa C. Anandharamakrishnan (toim.) *Handbook of Drying for Dairy Products*. Newark: John Wiley & Sons, Incorporated. Saatavissa: <https://ebookcentral-proquest-com.ezproxy.centria.fi/lib/cop-ebooks/detail.action?docID=4801041>. Viitattu 28.10.2023.
- Cal, K. & Sollohub, K. 2010. Spray drying technique. I: Hardware and process parameters. *Journal of pharmaceutical sciences*, 99(2), 575-586. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/jps.21886>. Viitattu 17.10.2023.
- Ekato systems GmbH. 2023. Ekato. Saatavissa: <https://www.ekato.com>. Viitattu 25.10.2023.
- Handscomb, C., Kraft, M. & Bayly, A. 2009 A new model for the drying of droplets containing suspended solids. *Chemical Engineering Science*, 64(4), 628–637. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.04.051>. Viitattu 15.10.2023.
- Masters, K. 1972. Spray Drying. Lontoo: Leonard Hill Books. Saatavissa: <https://www.scribd.com/document/381751430/Spray-Drying-K-Masters#>. Viitattu 30.9.2023.
- Memmert GmbH. 2023. Memmert. Saatavissa: <https://www.memmert.com> Viitattu 26.10.2023.
- Nandiyanto, A. B. D. & Okuyama, K. 2011. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. *Advanced powder technology* 22(1), 1-19. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2010.09.011>. Viitattu 16.10.2023.
- O'Sullivan, J., Norwood, E., O'Mahony, J & Kelly, A. 2019. Atomisation technologies used in spray drying in the dairy industry: A review. *Journal of Food Engineering* 243, 57-69 Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.08.027>. Viitattu 25.10.2023.
- Salonen, S. 2023 Suodatinletkun parametrit. Yksityinen sähköposti. Industri Textil Job Oy. 16.6.2023. Viestin saaja: Mika Andersson.
- Santos, D., Maurício, A. C., Sencadas, V., Santos J. D., Fernandes, M. H. & Gomes, P. S. 2018. Spray Drying: An Overview. *Biomaterials - Physics and Chemistry - New Edition*. InTech. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72247>. Viitattu 6.10.2023.
- Schmitz-Schug, I., Foerst, P. & Kulozik, U. 2013. Impact of the spray drying conditions and residence time distribution on lysine loss in spray dried infant formula. *Dairy Science & Technology* 93, 443–462. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s13594-013-0115-8>. Viitattu 17.10.2023.
- Toimeksiantajan työohje. 2021. Toimeksiantajan intrasivut. Viitattu 15.10.2023.

Toimeksiantajan koeajoraportti. 2022. Toimeksiantajan intrasivut. Viitattu 11.11.2023.