

Anni Puusaari

MÄRKÄJAUHATUSKOKEET TITAANIDIOKSIDILLE

Kemiantekniikan koulutusohjelma

2013

# MÄRKÄJAUHATUSKOKEET TITAANIDIOKSIDILLE

Puusaari, Anni  
Satakunnan ammattikorkeakoulu  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Kesäkuu 2013  
Valvoja: Vanha-Aho, Tuula; Yliopettaja  
Ohjaaja: Lamminmäki, Ralf Johan; Fil. toht.  
Sivujen määrä: 27  
Liitteet: 9  
Asiasanat: jauhatus, pigmentti, titaani

---

Tässä työssä tutkittiin jauhinkappaleiden vaikutusta titaanidioksidipigmentin hiukkaskokojakaumaan märkäjauhatuksessa. Hiukkaskokojakauma pyrittiin saamaan mahdollisimman kapeaksi. Märkäjauhatuksessa käytettiin erikokoisia helmiä, joita vaihtelemalla tutkittiin, millä helmikoolla saataisiin paras lopputulos.

Märkäjauhatus suoritettiin valmistamalla ensin titaanidioksidipigmenttiliete. Märkäjauhatus suoritettiin 2-vaiheisena jauhatuksena. Märkäjauhatuksia suoritettiin käyttäen eri helmikokoja. Helmiä vaihdettiin niin, että välillä helmikoko oli sama sekä ensimmäisessä jauhatuksessa, että toisessa jauhatuksessa ja välillä taas niin, että ensimmäisessä jauhatuksessa oli iso helmi ja toisessa jauhatuksessa oli pienempi helmi.

Jauhatuksessa kokeiltiin jauhinkappaleena myös hiekkaa sen edullisuuden vuoksi.

Tuloksista voitiin todeta, että jauhinkappalekoko 0,2 mm osoittautui tuottamaan pienimmän hiukkaskokojakauman, kun sitä käytettiin sekä ensimmäisessä että toisessa jauhatuksessa. Hiekka ei osoittautunut toivotunlaiseksi jauhinkappaleeksi kokeissa.

## WET GRINDING EXPERIMENTS FOR TITANIUM DIOXIDE

Puusaari, Anni  
Satakunta University of Applied Sciences  
Chemical Engineering  
Faculty of Technology in Pori, Tekniikantie 2, 28600 Pori  
Sachtleben Pigments Oy, Titaanitie, 28840 Pori  
June 2013  
Supervisor: Tuula Vanha-aho LicTech  
Instructor: Ralf Johan Lamminmäki Ph.D.  
Number of pages: 27  
Appendix: 9  
Keywords: grinding, pigment, titanium

---

The purpose of thesis was to examine what kind of effects the different pearl sizes would have on the titanium dioxide particle size distribution during wet grinding. The particle size needed to be as small as possible. Different pearl sizes were examined and by changing them the best outcome was discovered.

The wet grinding experiment began by making titanium dioxide sludge. The wet grinding was performed in a two stage system. The pearl sizes were changed so that sometimes the pearl size was kept same during both the first and the second grindings and sometimes the second grinding had a smaller pearl.

Sand was also examined as a grinding element because of its low price.

The results showed that the grinding element size of 0,2 mm seemed to produce the smallest particle size distribution when used during both the first and the second grinding process. The sand as a grinding element was not a success.

# SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	SACHTLEBEN PIGMENTS OY .....	5
3	TITANIDIOKSIDI .....	6
4	VALMISTUSPROSESSI.....	8
4.1	Prosessikaavio.....	10
5	HIENONNUS.....	11
5.1	Jauhatus.....	11
5.2	Märkäjauhatus.....	13
6	MYLLYTYYPIT.....	14
6.1	Helmimyly .....	14
6.2	Suihkumyly .....	15
7	TYÖN TOTEUTTAMINEN .....	16
7.1	Lietteen valmistus .....	17
7.2	Jauhatusparametrien määrittäminen .....	18
7.3	Märkäjauhatus.....	18
7.4	Analyysit .....	18
7.4.1	Hiukkaskokojakauma .....	19
7.4.2	Fotostabiilisuus.....	19
7.4.3	Zirkoniumin ja piin pitoisuudet .....	20
8	TULOSTEN TARKASTELU .....	20
8.1	Hiukkaskokojakauma .....	21
8.2	Fotostabiilisuus .....	23
8.3	Zirkoniumin ja piin pitoisuus.....	24
8.4	SFMps.....	24
8.5	SFMdef.....	24
8.6	b*calc .....	25
8.7	L*calc.....	25
8.8	Aggregaattiluku.....	25
9	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	25
	LÄHTEET.....	27
	LIITTEET	

## 1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää Sachtleben Pigments Oy:lle miten jauhinkappaleiden koko vaikuttaa titaanidioksidipigmentin hiukkaskokojakaumaan, kun sitä jauhetaan märkäjauhatusmenetelmällä. Hiukkaskokojakaumasta pyrittiin saamaan mahdollisimman kapea. Samalla seurattiin myös muita fysikaalisia ominaisuuksia.

Sachtleben Pigments Oy:llä valmistetaan ilmeniitistä titaanidioksidipigmenttiä, jota käytetään monissa tuotteissa ominaisuuksiensa vuoksi.

Työ suoritettiin laboratorio-olosuhteissa. Myllynä käytettiin Drais-merkkistä märkäjauhatusmyllyä. Kuivajauhetusta titaanidioksidipigmentistä valmistettiin titaanidioksidilietettä sakeudeltaan noin 800 mg/l. Lietettä jauhettiin märkäjauhatusmyllyssä kahteen kertaan.

Märkäjauhatuksessa käytettiin jauhinkappaleina zirkonium-helmiä. Jauhinkappaleena kokeiltiin myös hiekkaa sen edullisuuden vuoksi, mutta myös mielenkiinnosta sen vaikutuksesta hiukkaskokojakaumaan.

## 2 SACHTLEBEN PIGMENTS OY

Sachtleben Pigments Oy Porin tehdas on yksi kolmesta Sachtlebenin konserniin kuuluvista tehtaista. Kaksi muuta tehdasta sijaitsevat Saksan Duisburgissa ja Krefeldissä. Myyntikonttorit sijaitsevat Helsingissä, New Yorkissa ja Shanghaissa. Sachtleben konserni työllistää maailman laajuisesti noin 2200 työntekijää. /1, 3/

Porin tehdas työllistää noin 550 työntekijää. Tehdas tuottaa vuodessa noin 130 000 tonnia titaanidioksidia. Tuotannosta noin 95 % menee vientiin ympäri maailmaa. Porin tehdas valmistaa ilmeniitistä titaanidioksidia sulfaattiprosessin avulla. Maailmalla

noin 30 % titaanidioksidista tuotetaan kloridiprosessilla. Porin tehdas on yksi suurimmista titaanidioksidin valmistajista sulfaattiprosessin avulla. /1, 3, 5/

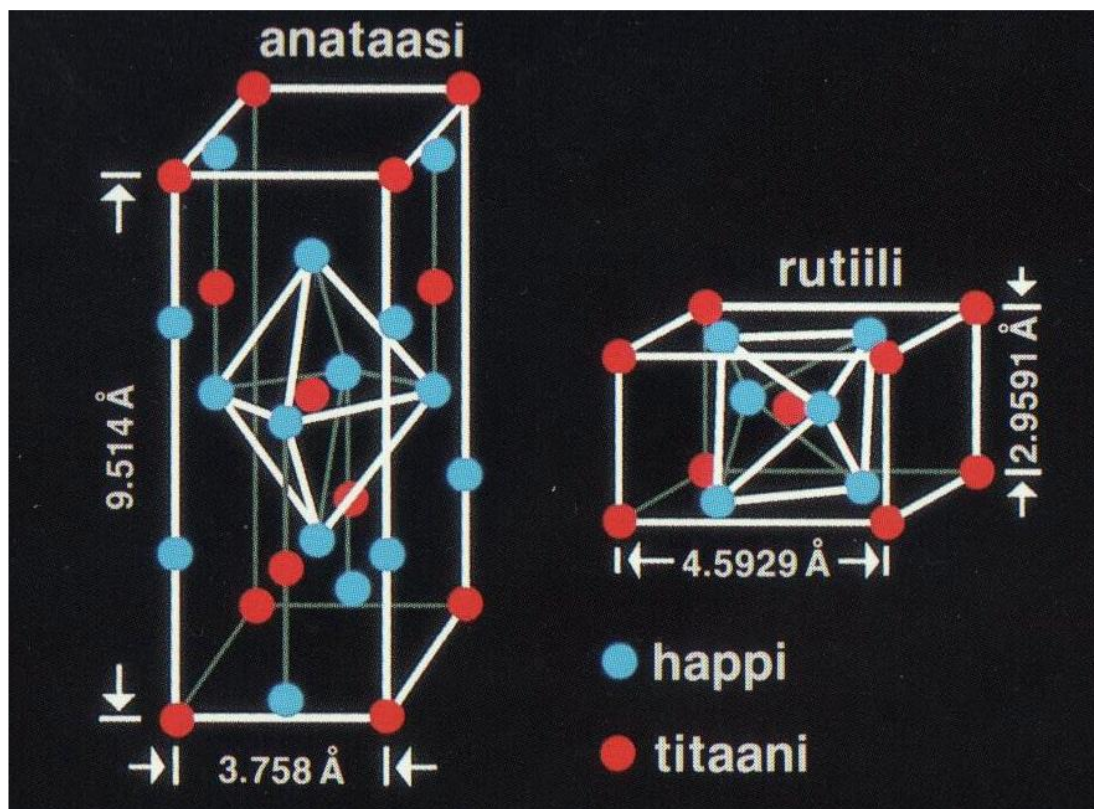
Sachtleben Pigments Oy on huippulaatuisen titaanidioksidin valmistaja. Sachtleben valmistaa ainutlaatuisia valkopigmenttejä moniin eri käyttötarkoituksiin. Pigmenttejä käytetään esimerkiksi päällysteenä, kuiduissa, filmeissä, muoveissa, kosmetiikassa, lääketeollisuudessa, elintarvikkeissa, paperiteollisuudessa ja maaleissa. /1, 3/

### 3 TITAANIDIOKSIDI

Alkuaineena titaania esiintyy luonnossa yhdeksänneksi eniten. Titaanidioksidilla on kolme allotrooppista muotoa. Helpoiten hyödynnettävissä olevat titaaniyhdisteet ovat ilmeniitti ( $\text{FeTiO}_3$ ) tai ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ). /2, s.7/

Titaanidioksidin yleisimmät kiderakenteet ovat rutiili ja anataasi. Kemiallisesti ne ovat samaa ainetta, mutta fysikaalisilta ominaisuuksiltaan ne ovat erilaisia. Niiden kidehilojen rakenteet ja kidemuodot erottavat ne toisistaan. Anataasi on kidemuodoltaan oktaedri ja rutiili esiintyy kapeina prismamaisina kiteinä, lähes poikkeuksetta kaksoiskiteinä. Brookiitti esiintyy ortorombisina kiteinä, mutta se ei ole kaupallisesti hyödynnettävissä. Luonnon rutiili ja anataasi ovat lähes puhdasta titaanidioksidia. /2, s.7/

Rutiili on edellä mainituista titaaniyhdisteistä kestävin muoto. Anataasi ja brookiitti muuttuvat rutiiliksi tarpeeksi korkeassa lämpötilassa. Titaani ja happiatomit muodostavat rutiilin kidehilassa tiiviimmän kokonaisuuden. /2, s. 8/



Kuva 1. Titaaniyhdisteistä rutiili on kaikkein pysyvin muoto. /2. s. 7/

Ilmeniittiesiintymiä löytyy maapallolta runsaasti. Siinä esiintyy erilaisia epäpuhtauksia. Tästä syystä ilmeniittirikasteiden titaanidioksidipitoisuus vaihtelee noin 45 – 60 prosentin välillä. Luonnossa rutiili- ja anataasiesiintymiä tavataan selvästi ilmeniittiä vähemmän. Ilmeniittiä löytyy luonnosta hyödynnettäväksi vielä sadoiksi vuosiksi. /2, s. 7/

Titaanidioksidi on ominaisuuksiltaan stabiili. Täten se on pigmenttinä turvallinen. Titaanidioksidipigmentin ominaisuuksia ovat esimerkiksi lämmönkestävyys, liukenemattomuus ja myrkyttömyys. Siksi sitä on turvallista käyttää monissa erilaisissa tuotteissa. Titaanidioksidi on pääasiassa liukenematon, mutta se liukenee kuitenkin fluorivetyhappoon ja kuumaan väkevään rikkihappoon. /2 s. 8 /

## 4 VALMISTUSPROSESSI

Titaanidioksidia valmistetaan Porin tehtaalla sulfaattiprosessin avulla. Ilmeniitti tai titaanikuona toimii raaka-aineena. Ensimmäiseksi raaka-aine kuivataan tai jauhetaan. Seuraavaksi se sekoitetaan reaktoreissa väkevän rikkihapon kanssa. Titaaniraaka-ainetta ja rikkihapposeosta kuumennetaan, kunnes niiden välillä tapahtuu eksoterminen reaktio. Reaktio kehittyy itsestään ja sen seurauksena muodostuu kiinteä reaktiomassa, joka koostuu titaani- ja rautasulfaateista. /2, s. 12/

Ilmeniitin ja rikkihapon reaktioyhtälö on seuraava:



Seuraavassa vaiheessa reaktiomassa sekoitetaan veden ja happoliuosten seokseen. Käytettäessä raaka-aineena ilmeniittiä reaktiomassaliuos sisältää kolmenarvoista rautaa. Liuoksessa oleva rauta pelkistetään kahdenarvoiseksi metallisen raudan avulla erillisissä pelkistysreaktoreissa. Käytettäessä raaka-aineena titaanikuonaa siinä oleva pieni rautamäärä on pelkistyneessä tilassa, jolloin raudan avulla tapahtuvaa pelkistysprosessia ei tarvita. /2, s.12/

Pelkistettyyn liuokseen jää jonkun verran reagoimatta jäänyttä kiintoainesta. Tämä kiintoaine erotetaan liuoksesta selkeytyksen ja suodatuksen avulla. /2, s. 12/

Seuraava vaihe on alentaa rautapitoisuutta liuoksessa jäädytyskiteytyksen avulla. Tällöin suurin osa liuoksesta olevasta raudasta erottuu pois liuoksesta turkoosinvärisinä rautasulfaattikiteinä ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Kun rautasulfaattikiteet on erotettu, jäljelle jäänyt liuos väkevöidään tyhjöhaidutuksella parhaaseen mahdolliseen väkevyyteen seuraavaa saostusvaihetta varten. /2, s. 12/

Titaaniliuos muuttuu saostusvaiheessa tummasta liuoksesta valkoiseksi titaanioksidi-hydraattilietteeksi. Muodostunut saostuma suodatetaan, jotta lietteestä poistuvat titaanin sitomiseen tarvittu rikkihappo ja liuoksessa olleet sulfaatit. Suodatettu sakka pestään useaan kertaan, täten pigmentissä olevat väriä aiheuttavat epäpuhtaudet saadaan poistettua. /2, s.12/



Pesujen jälkeen saostuma on väriltään valkoista ja erittäin hienojakoista, eikä sillä ole vielä ominaisuuksia, joita pigmentiltä vaaditaan. Seuraavaksi saostuma kalsinoidaan eli saadaan vesi pois saostumasta sitä kuumentamalla ja kiteet kasvavat lopulliseen kokoonsa ja muotoonsa. Kuumennus tapahtuu suuressa pyörivässä kalsinointiuunissa noin 1000 celsiusasteen lämpötilassa. Kalsinointivaiheessa määrätty kiderakenne joko rutiiliksi tai anataasiksi. Kalsinoinnissa syntyneet titaanioksidirakenteet jäädytetään ja kuivajauhetaan. Kuivajauhatuksen jälkeen valmis anataasipigmenttituote pakataan. /2, s. 13/

Kuivajauhatuksen jälkeen rutiilipigmentti käsitellään vielä dispergoimalla se veteen dispergointiaineen avulla. Tämä liete märkäjauhetaan, jonka tarkoituksena on saada kiteet niin hienojakoiseksi, että ne ovat lähes yksittäisiä titaanidioksidikiteitä. /2, s. 13/

Jauhettu liete käsitellään vielä käsittelysäiliöissä. Siellä kiteiden pinnalle saostetaan haluttuja alumiini-, pii-, ym. yhdisteitä. Tämän jälkeen liete suodatetaan ja syntyneet vesiliukoiset suolat pestään pois pigmentistä. Pigmenttihiukkasten pinnalle on mahdollista lisätä pigmentin dispergoituvuutta tehostavia orgaanisia yhdisteitä. /2, s. 13/

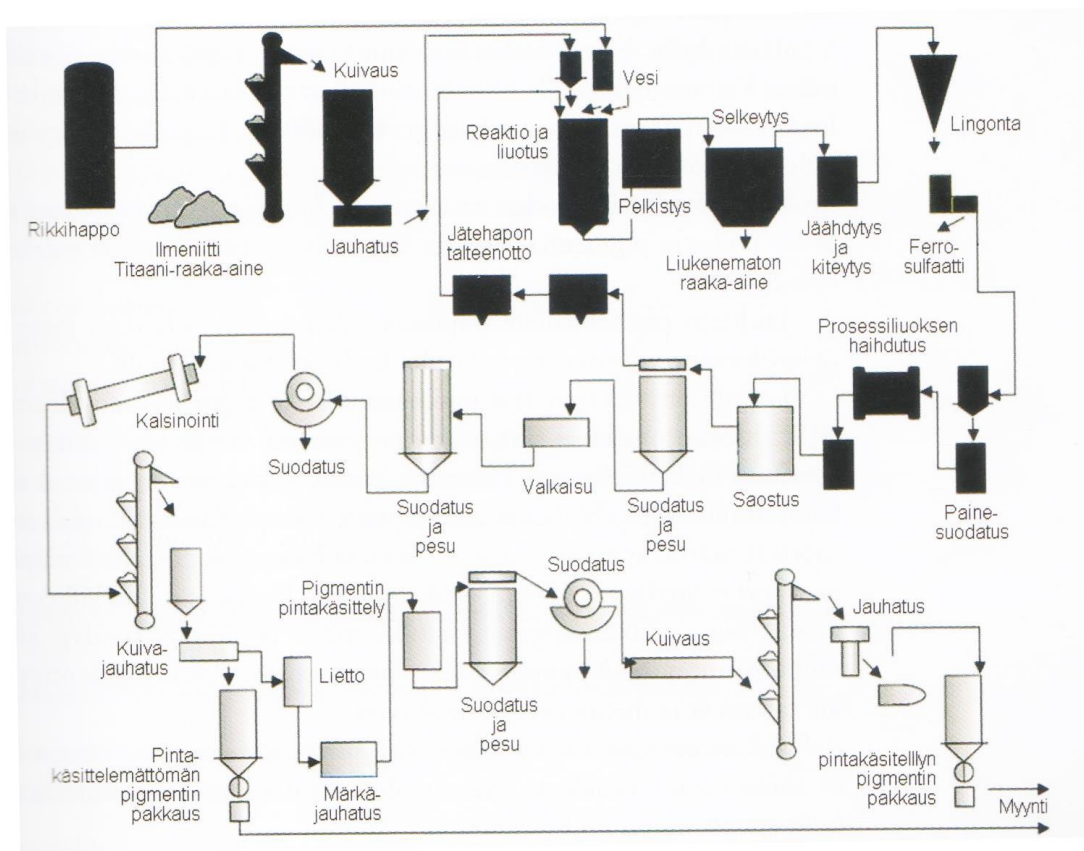
Syntyneen suodinkakun pesun jälkeen se kuivataan. Kuivauksessa pigmenttikiteet muodostavat löyhiä agglomeraatteja eli isohkoja kiteitä. Kiteet hienonnetaan suihkujauhatuksella, jonka jälkeen rutillipigmenttituote on valmis pakattavaksi. /2, s. 13/

Laboratoriossa tehdään vielä laadunvarmistukset, jonka jälkeen tuotteet ovat valmiita kaupalliseen jakeluun. /3/



Kuva 2. Raaka-aineena käytettävää mustaa ilmeniittiä ja valmista titaanidioksidipigmenttiä. /2, s. 7/

## 4.1 Prosessikaavio



Kuva 3. Titaanidioksidin valmistuksen prosessikaavio. /5, s. 205/

Titaanidioksidin valmistuksen päävaiheet ovat

1. ilmeniitin kuivaus ja jauhatus
2. reaktio ja liuotus
3. pelkistys, jäähdytys ja kiteytys
4. väkevöinti haihduttamalla ja saostus
5. puhdistus
6. kalsinointi ja loppukäsittely. /5, s. 204/

Pääraaka-aineet ovat ilmeniitti, rikkihappo, vesi ja metallinen rauta.

## 5 HIENONNUS

Teollisuudessa materiaalin hienonnus on monien lopputuotteiden yksi tärkeimmistä vaiheista valmistusprosessissa. Hienonnusta voidaan tarvita valmistusprosessin aikana useaan kertaan. Raaka-aineet murskataan sopivaan raekokoon jatkokäsittelyjä varten. Hienonnettu raaka-aine reagoi paremmin kemikaaleihin pienempänä raekokona kuin isompana raekokona. /5, s. 16/

Lähes valmista tuotetta voidaan hienontaa vielä valmistuksen loppuvaiheessa, jotta saadaan tuotteelle vaadittuja ominaisuuksia. Esimerkiksi maaleissa käytettävälle pigmentille täytyy suorittaa tehokas hienojauhatus, jotta se käyttäytyy maalissa sille halutulla tavalla. Maali peittää maalattavan pinnan sitä paremmin, mitä hienompijakoista pigmentti on. /5, s. 16/

Hienonnusmenetelmät esimerkiksi malmien ja kivien tapauksessa etenee räjäytyksestä, murskaukseen ja siitä edelleen jauhatukseen. Murskaukseen ja jauhatukseen tarvittavia murskain- ja myllytyyppejä on useita erilaisia. /7, s. 72/

Taulukko 1. Erilaiset hienonnustekniikat. /5, s.17/

1. Louhinta räjäyttämällä	äärettömän suuresta koosta alle 1 m:iin
2. Karkeamurskaus	1 m:n alkukoosta alle 100 mm:iin
3. Hienomurskaus	100 mm:n alkukoosta 10 mm:iin
4. Karkeajauhatus	10 mm:n alkukoosta 1 mm:iin
5. Hienojauhatus	1 mm:n alkukoosta alle 100 µm:iin
6. Hyvin hieno jauhatuus	100 µm:n alkukoosta alle 1 µm:n kokoon

Työssäni materiaalia märkäjauhettiin, jossa pyrittiin tuottamaan alle 1 µm:n kokoisia hiukkasia.

### 5.1 Jauhatus

Hienonnustekniikkaan kuuluva jauhatuus on murskauksen jälkeen tapahtuva käsittelyvaihe. Murskatun materiaalin kokoa tarvitsee yleensä vielä pienentää edelleen. Jauhatus suoritetaan yleensä rumpumaisissa myllyissä, joiden sisällä on jauhinkappaleita. Rummun pyöriessä tietyllä nopeudella saadaan jauhinkappaleet sopivaan liikkeeseen jauhatuksen

kannalta. Jauhatus perustuu tällöin iskuihin, puristukseen ja hiertoon. Jauhatus voidaan suorittaa valmistettavasta raaka-aineesta riippuen joko märkä- tai kuivajauhatuksena. /5/

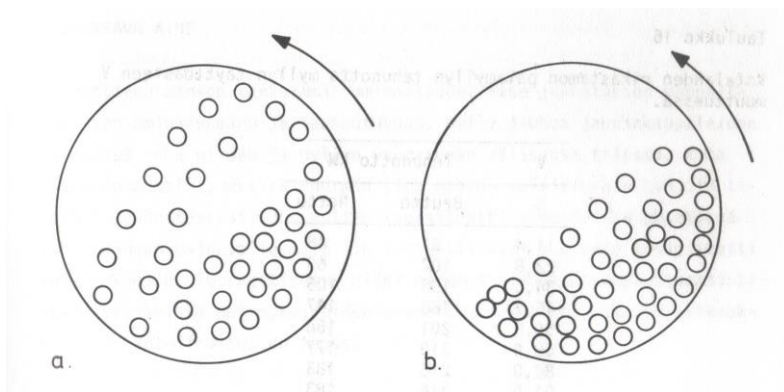
Jauhatuksen kannalta jauhettavan aineen tärkeimmät ominaisuudet ovat ominaispaino ja jauhautuvuus. Jauhaantuminen tapahtuu myllyssä jauhinkappaleiden välissä ja myllyn vuorauksen välisessä tilassa. Mitä raskaampaa jauhettava aine on, sen paremmin se täyttää myllyn niin sanottuja tyhjiä tiloja, joten jauhaantumista tapahtuu enemmän. /7, s. 185/

Kaikilla aineilla on tapa vastustaa jauhamista rakenteensa ja lujuutensa mukaisesti. On aineita, jotka jauhaantuvat helpommin kuin toiset. Sanotaankin, että aineilla on erilaiset jauhaantuvuudet. /7, s. 185/

Jauhatus tapahtuu myllyssä jauhinkappaleiden avulla. Jauhettavan materiaalin ominaispainon perusteella valitaan jauhinkappaleet. Mitä painavampaa jauhettava syöte on, sitä painavampia täytyy jauhinkappaleidenkin olla, jotta ne toimivat jauhavina kappaleina. /7, s. 186/

Jauhinkappaleiden koon valinta vaikuttaa jauhettavan materiaalin lopulliseen hiukkaskokoon. Suuremmat partikkelikoot jauhaantuvat käyttämällä suuria jauhinkappaleita. Jauhettaessa syöttöä yhä hienommaksi tarvitaan pieniä jauhinkappaleita. Pienillä jauhinkappaleilla saadaan aikaiseksi paljon hiertopintaa, jota on enemmän pienemmissä jauhinkappaleissa, kuin isoissa. Lisäksi pieniä jauhinkappaleita mahtuu myllyyn enemmän kuin suuria, joten osumistodennäköisyys jauhettavaan materiaaliin on suurempi. /7, s.191/

Jauhinkappaleet kuluvat jauhatusprosessissa. Pienet jauhinkappaleet kuluvat hitaassa myllyssä nopeammin kuin isommat jauhinkappaleet. Pienillä jauhinkappaleilla on pintaa suhteutettuna enemmän kuin isommilla jauhinkappaleilla. Hiertäminen aiheuttaa kulumisen. Nopeissakin myllyissä tapahtuu hiertymistä, muttei niin paljon. /7, s. 188/



Kuva 4. Jauhinkappaleiden liikkeit, a. nopeassa, b. hitaassa myllyssä. /7, s. 183/

Kuten kuvasta nähdään, hitaassa myllyssä jauhinkappaleet ovat enemmän kosketuksissa toisiinsa, kuin nopeassa myllyssä. Täten jauhinkappaleiden kulumista tapahtuu enemmän hitaissa myllyissä, kuin nopeissa.

## 5.2 Märkäjauhatus

Lietteen eli suspension jauhatusta kutsutaan märkäjauhatukseksi. Suspensio on heterogeeninen seos, joka koostuu kiinteästä aineesta ja nesteestä.

Märkäjauhatukseen päädytään yleensä, jos

1. syöttö on jo suspensoituneessa muodossa
2. tuotteen halutaan olevan suspensoituneessa muodossa
3. syötettävä materiaali halutaan jauhaa mahdollisimman hienoksi ja sillä on taipumusta agglomeroitua eli rakeistua
4. jauhettava materiaali on räjähdysaltista tai myrkyllistä. /4./

Märkäjauhatuksessa jauhinkappaleiden avulla syötettävä titaanidioksidiliete halutaan jauhaa erittäin hienoksi.  $\text{TiO}_2$  kiteet halutaan jauhaa niin hienoksi, että saavutetaan lähes yksittäisiä  $\text{TiO}_2$  hiukkasia.

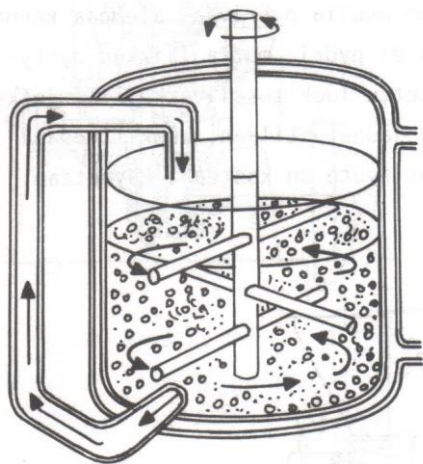
Märkäjauhatusta varten valmistetaan liete, jossa kuivajauhettu titaanidioksidi dispergoidaan veteen. Valmistettuun lietteeseen lisätään dispergointi apuainetta. Tämän apuaineen tarkoituksena on estää lietteen jäykistyminen jauhatuksen aikana ja edistää jauhaantumisprosessia.

## 6 MYLLYTYYPIT

Erittäin hienoa jauhatusta varten on omat myllytyypinsä. Hienoa jauhatusta tarvitaan esimerkiksi tuotettaessa maalipigmentejä, peitostainetta, keraamisia jauheita, kosmeettisia- ja lääkeaineita tai näiden edellä mainittujen tuotteiden täyteaineita. Vaikka tuote olisi jo riittävän hienoa, niin ne voidaan joutua jauhamaan useaan kertaan, etenkin jos tuotteella on taipumusta agglomeroitua. Etenkin monet kemialliset saostetut agglomeroituvat helposti. /7, s. 234/

### 6.1 Helmimylly

Helmimyllyjä käytetään erittäin hienon jauhatuksen saavuttamiseen. Niitä on olemassa montaa eri laityyppiä. Jauhinkappaleina käytettävänä helminä voi toimia metalli-, lasi-, alumiinioksidi- ja zirkoniumhelmi. Ne voivat olla läpimitaltaan 0,2 mm – 5 mm:n kokoisia helmiä. /7, s. 242, 8/



Kuva 5. Helmimylly. /7, s. 243/

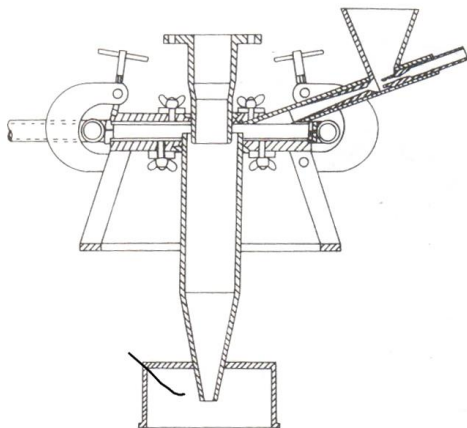
Helmimyllyn toimintaperiaate perustuu liikkuvaan sekoitineliimeen, jonka pyörimisnopeus voi olla jopa 2000 rpm. Sekoitineliin saa aikaan liikkeen jauhettavaan materiaaliin ja jauhinkappaleisiin. Jauhaantuminen tapahtuu lähinnä hiertymällä. Jauhettava materiaali hiertyy jauhinkappaleiden välissä. /8/

Helmimyllyn runko on sylinterinmallinen ja voi olla joko pysty- tai vaakatasossa. Vaakatasossa oleva mylly on suljettu mylly, kun taas pystytasossa oleva helmimylly voi olla joko suljettu tai aukinainen mylly. Helmimyllyn toiminta kehittää lämpöä. Sitä voidaan jäähdyttää vedellä, jos mylly sisältää rungossa erillisen vesivaipan. Helmimyllyissä jauhatusta suoritetaan aina märkäjauhatuksena. Jauhettu liete poistuu myllystä ylitteenä. /8/

Jauhettavan tuotteen hienonnuksasteeseen voidaan vaikuttaa jauhinkappalekokoilla ja niiden määrällä, sekoittimen pyörimisnopeudella, jauhatusajalla ja lietteen sakeudella. /8/

## 6.2 Suihkumylly

Suihkumyllyn toimintaperiaate perustuu nopeasti liikkuvaan kaasuvirtaan. Kaasuna käytetään yleisesti ilmaa tai höyryä. Jauhettava aine sekoitetaan nopeasti liikkuvaan kaasuun, jolloin aine jauhaantuu kiteiden hiertäessä toisiaan. Kaasu saa nopeutensa, kun korkean paineen alaisena se päästetään laajenemaan rajoitettuun tilaan. Suihkumyllyjä on useita erilaisia. Myllyissä ei ole liikkuvia osia. /7, s. 244/



Kuva 6. Kiekkotyypinen suihkumylly. /7, s. 244/

Jauhatuskammioon syötetään jauhettava aine ilmainjektion avulla. Jauhatuskammion pohja on muodoltaan sykloni, joka edestauttaa ilman ja jauhettavan materiaalin jauhautumista. Jauhettava tavara poistuu syklonin alitteena ja ilma ylitteenä.



Suihkumyllyssä olevan ilman nopeus on noin 100 m/s ja paine 5-25 baaria. Saatu tuote on hiukkaskooltaan noin 1-10  $\mu\text{m}$ . / 7, s. 244/

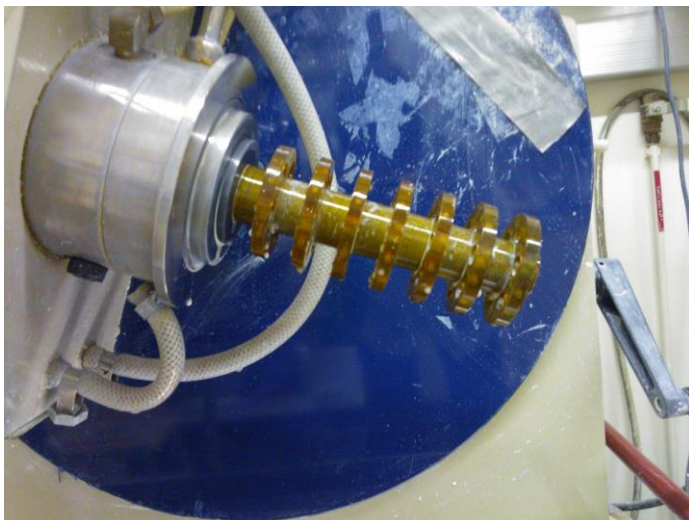
## 7 TYÖN TOTEUTTAMINEN

Työ toteutettiin Sachtleben Pigmentsin tuotekehityslaboratoriossa. Näytteenä toimi titaanidioksidipigmentti. Pigmentistä tehtiin liete, joka märkäjauhettiin Drais:n helmimyllyllä. Jauhinkappaleina toimivat erikokoiset zirkonium-helmet sekä Ottawa-hiekka. Helmikokoja vaihtamalla pyrittiin saamaan mahdollisimman kapea hiukkaskokojakauma. Jauhinkappaleena kokeiltiin myös hiekkaa sen edullisuuden vuoksi.



Kuva 7. Kokeissa käytetty märkäjauhatusmylly.





Kuva 8. Märkäjauhatusmyllyn sekoitinelin.

### 7.1 Lietteen valmistus

Märkäjauhatusta varten valmistettiin titaanidioksidipigmenttiliete, joka oli sakeudeltaan 800 g/l. Lietettä valmistettiin viisi litraa kerrallaan.

Laskuesimerkki lietteen valmistuksesta:

$$\text{Kokonaistilavuus: } V = \frac{m_{\text{TiO}_2}}{\delta_{\text{liete}}} = \frac{4000 \text{ g}}{800 \text{ g/l}} = 5 \text{ l} \quad (1)$$

$$\text{TiO}_2\text{-tilavuus: } V = \frac{m_{\text{TiO}_2}}{\delta_{\text{TiO}_2}} = \frac{4000 \text{ g}}{4,2 \text{ g/l}} = 952,381 \text{ l} \approx 952 \text{ ml} \quad (2)$$

Kokonaistilavuudesta vähennetään TiO<sub>2</sub> tilavuus, jolloin saadaan selville tarvittavan veden tilavuus:

$$5000 \text{ ml} - 952 \text{ ml} = 4048 \text{ ml} \approx 4,0 \text{ l} \quad (3)$$

Lietteeseen lisättiin dispergoinnin edistämiseksi MIPA dispergointiainetta.

Laskettiin kuinka paljon MIPA dispergointiainetta on lisättävä 4 kg:aan titaanidioksidia, laskuesimerkki:

$$\frac{0,15}{100} \times 4000 \text{ g} = 6 \text{ g} \quad (4)$$

## 7.2 Jauhatusparametrien määrittäminen

Märkäjauhatuskokeet aloitettiin määrittämällä ensin sopivat jauhatusparametrit. Lietettä, jonka sakeus oli 800 g/l, märkäjauhettiin käyttäen jauhinkappaleina zirkonium-helmiä, jotka olivat kooltaan 0,4 - 0,6 millimetriä. Syöttönopeudeksi säädettiin 5 l/h. Ensimmäisen vaiheen jauhatuksesta saatu liete laimennettiin 400 g/l ja jauhettiin toisessa vaiheessa myös syöttönopeudella 5 l/h

Seuraavaksi kokeiltiin jauhaa lietettä jonka sakeus oli sekä ensimmäisen vaiheen että toisen vaiheen jauhatuksessa 800 g/l ja syöttönopeuden ollessa 6 l/h.

Parametrien avulla määritettiin kuinka sakeaa lietettä, sekä millä syöttönopeudella varsinaista työtä kannattaa lähteä suorittamaan. Optimaaliseksi sakeudeksi osoittautui liete, joka on sakeudeltaan 800 g/l ja parhaaksi syöttönopeudeksi 6 l/h.

## 7.3 Märkäjauhatus

Märkäjauhatusmyllyyn valittiin ensin jauhinkappaleet. Niiden tilavuus mitattiin tarkasti käyttämällä mittalasia. Mittalasi punnittiin, jotta voitiin seurata, ettei mylly päästänyt jauhinkappaleita lävitsensä.

Liete kaadettiin syöttöastiaan, jossa oli sekoitus. Letkupumpun avulla liete syötettiin märkäjauhatusmyllyyn syöttönopeudella noin 6 litraa tunnissa. Jauhaantunut liete tuli myllystä ylivuotona, mikä kerättiin näyteastioihin.

## 7.4 Analyysit

Jauhetusta titaanidioksidilietteestä otettiin välittömästi näytepurkkeihin lietettä. Näytteistä analysoitiin hiukkaskokojakauma, fotostabiilisuus, zirkoniumin ja piin pitoisuudet. Kokeita toistettiin kymmenittäin, helmikokoja vaihdellen.

#### 7.4.1 Hiukkaskokojakauma

Hiukkaskokojakaumalla tarkoitetaan tässä yhteydessä differentiaalista tilavuusjakaumaa, jossa näytteen hiukkaset oletetaan pallomaisiksi ja ne ovat ryhmitelty eri kokoluokkiin kyseistä palloa vastaavan halkaisijan  $d_i$  mukaisesti. Kutakin kokoluokkaa vastaava tilavuusosuus  $V(\%)$  hiukkasen koon eli pallon halkaisijan funktiona saadaan hiukkaskokojakauma. /9/

Näyte syötetään suspensionä läpivirtauskyvetiin, jonka läpi kohdistetaan lasersäde. Näytteen hiukkaset sirottavat monokromaattisen lasersäteen eri sirontakulmiin riippuen niiden koosta. Eri kulmiin sironneen säteilyn intensiteetti mitataan. Mittaukset suoritettiin Malvern MasterSizer 2000 hiukkaskokoanalysointilaitteella. /9/

Hiukkaskokojakaumaa varten näytepullo lähetettiin Sachtleben Pigmentsin fysikaaliseen laboratorioon, jossa hiukkaskokojakauma mitattiin. Hiukkaskokojakaumasta haluttiin saada mahdollisimman kapea.

#### 7.4.2 Fotostabiilisuus

Fotostabiilisuudella tarkoitetaan aineen valonsietokykyä.

Pinnoittamattomana titaaniidioksidi voi toimia fotokatalyyttinä. Fotokatalyyttisessä reaktiossa orgaaniset yhdisteet hajoavat hiilidioksidiksi, kun fotokatalyytti altistetaan näkyvälle valolle ja/tai ultraviolettisäteilylle. /10/

Fotostabiilisuus mittaa fotokatalyyttisen reaktion tehottomuutta ja niitä kuvaavat suureet asetonin ja hiilidioksidin muuttumisnopeudet (ppm/h) sekä asetonin ja isopropanolin hajoamisnopeudet. /10/

Fotostabiilisuutta varten näyte ensiksi pestiin. Näyte sentrifugoitiin kahteen kertaan. Ensimmäisen sentrifugoinnin jälkeen ylempi faasi kaadettiin pois ja lisättiin lämmintä ultrapuhdasta vettä tilalle sekä irrotettiin jähmettynyt sakka spaattelilla. Toiseen kertaan sentrifugoitaessa jälleen ylempi faasi kaadettiin pois ja irrotettiin sakka

haihdutusmaljaan. Haihdutusmaljat laitettiin lämpökaappiin 105 °C:seen viideksi tunniksi. Tämän jälkeen näytteet jäähdytettiin, hienonnettiin ja kaavittiin näyteastiaan. Näyte lähetettiin fysikaaliseen laboratorioon analysoitavaksi. Mittaukset suoritettiin FTIR-spektrofotometrillä.

#### 7.4.3 Zirkoniumin ja piin pitoisuudet

Zirkoniumin ja piin pitoisuuksia mitattiin röntgenfluoresenssimenetelmällä, jolla voidaan määrittää myös seuraavia aineita: SiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>. /11/

Menetelmässä mitataan näytteessä olevien alkuaineiden aiheuttaman kullekin alkuaineelle ominaisen fluoresenssisäteilyn intensiteettiä eli säteilyn voimakkuutta. /11/

Haihdutusmaljat laitettiin lämpökaappiin 105 °C:seen viideksi tunniksi. Tämän jälkeen ne hierrettiin haihdutusmaljassa irtonaiseksi jauheeksi. Kivisen alustan päälle laitettiin metallirengas. Tähän metallirenkaaseen laitettiin muutama lusikallinen hienonnettua titaanidioksidipigmenttiä. Jauheen päälle metallirenkaan sisään laitettiin lieriön muotoinen metallikappale. Tämä systeemi asetettiin puristimen alle. Puristinta pumpattiin niin paljon, että painemittari näytti 2 tonnia. Tämän avulla titaanidioksidijauheesta syntyi tiivis tabletti metallirenkaan toiseen reunaan. Tämä rengas analysoitiin fysikaalisessa laboratoriossa. Näytteistä seurattiin zirkoniumin ja piin pitoisuutta. Siitä nähtiin, kuinka paljon mahdollisesti jauhinkappaleet jauhaantuivat märkäjauhatuksessa näytteisiin.

## 8 TULOSTEN TARKASTELU

Märkäjauhatuskokeissa käytettävän titaanidioksidilietteen sakeus sakeus oli 800 g/l ja viskositeetti vaihteli välillä 28-38 cp Syöttölietteen pH oli noin 10 ja jauhetun lietteen pH noin 9 – 10.

Jauhinkappaleina käytettiin zirkoniumhelmiä, joiden läpimitat olivat 0,8 mm, 0,6 mm, 0,7 mm, 0,4 mm, 0,3 mm, 0,2 mm ja hiekkää, jonka läpimitta oli noin 1 mm.

0,7 mm:n helmikoko oli niin sanottu sekahelmi, joka sisälsi 0,7 – 0,3 mm:n helmiä. Muutkin helmet valmistaja on ilmoittanut helmien kokoluokan vaihteluvälillä. Esimerkiksi 0,8 kokoisen helmen on ilmoitettu olevan halkaisijaltaan 0,8 – 1,0 mm.

Jauhatuksia tehtiin yhteensä 44. Näytteitä otettiin sekä ensimmäisen jauhatusvaiheen jälkeen että toisen jauhatusvaiheen jälkeen. Jauhinkappalekoko oli välillä sama kummassakin jauhatuksessa ja välillä taas pienempi tai suurempi. Märkäjauhatus tehtiin kaksivaiheisena.

Taulukoissa x-akselissa kuvatut helmikoot on esitetty muodossa helmikoko ensimmäisessä jauhatuksessa / helmikoko toisessa jauhatuksessa.

Liitteet 1 ja 2 kuvaavat hiukkaskokojaumaa.

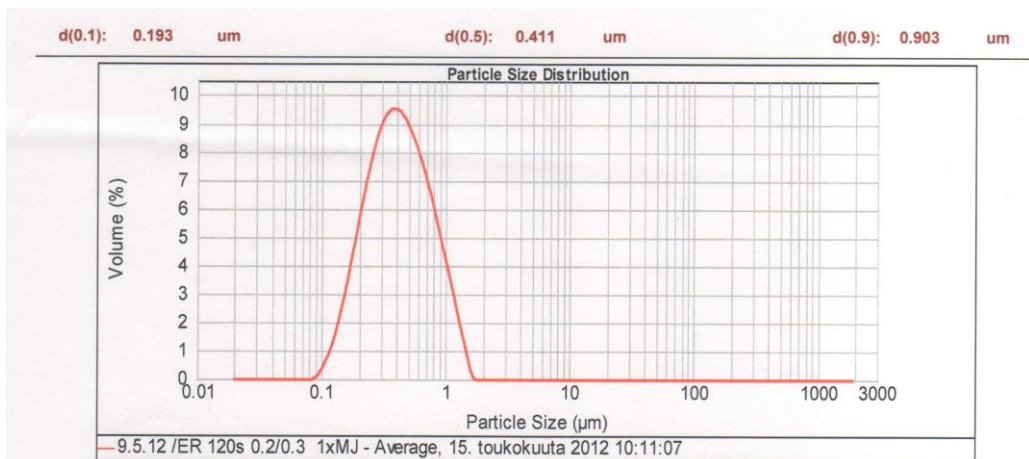
Liitteet 3 – 7 sisältävät muita tutkittuja fysikaalisia ominaisuuksia.

Analyysituloksista tehty taulukko, joka sisältää kaikki mittaustulokset, on luottamuksellinen. Se ei tule mukaan julkiseen versioon. (Liite 9)

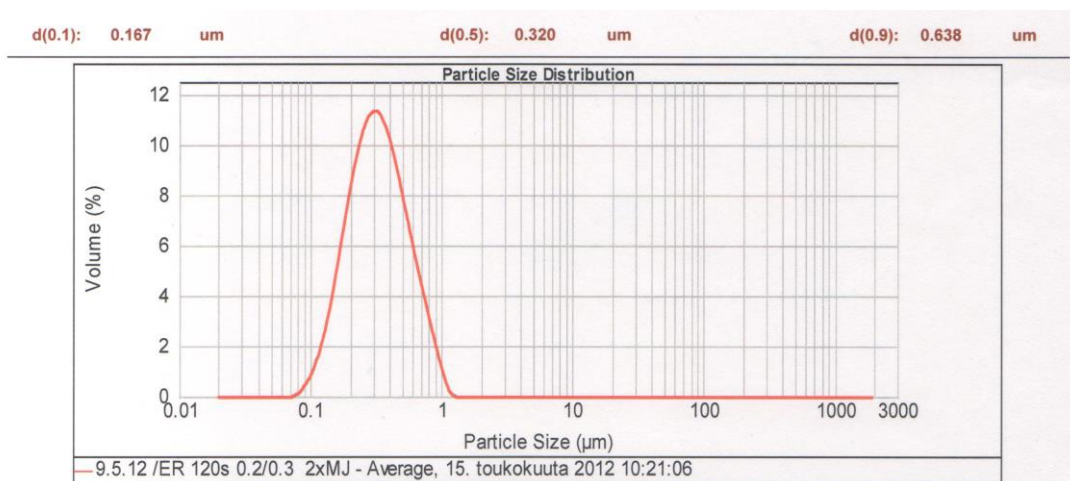
### 8.1 Hiukkaskokojauma

Hiukkaskokojakaumaa mitattiin MS 2000 hiukkaskokoanalysaattorilla. Liitteessä 2 nähdään, että kapein hiukkaskokojakauma saavutettiin helmipari 0,2 mm ensimmäisessä jauhatuksessa ja 0,2 mm toisessa jauhatuksessa. Liitteestä 1 käy ilmi, että kapeaa hiukkaskokoa tuottivat myös helmikoot 0,3 mm ja sekahelmi 0,7 – 0,3 mm. Isoimmat helmet tuottivat isompaa hiukkaskokoa.

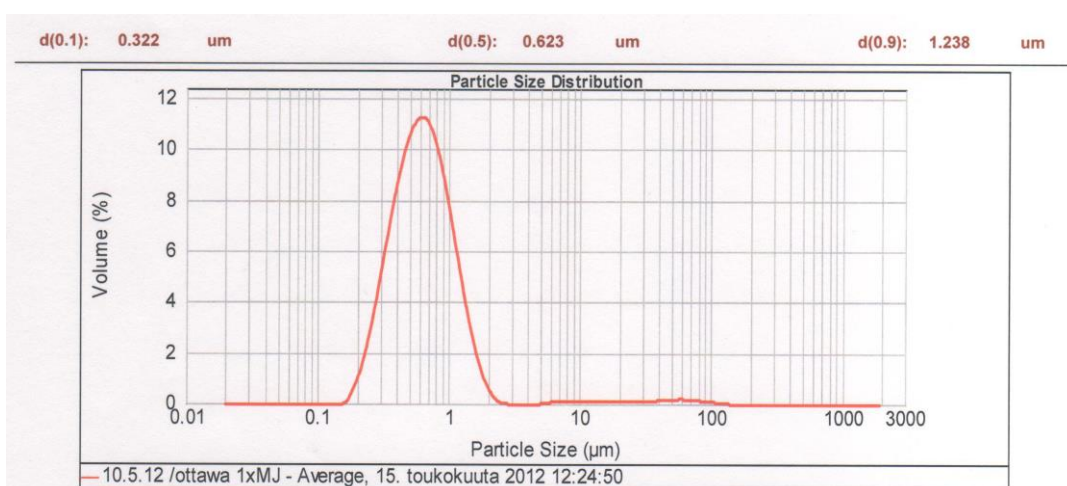
Seuraavissa kuvaajissa suoraan MS 2000 hiukkaskokoanalysaattorilta saadut tulosteet.



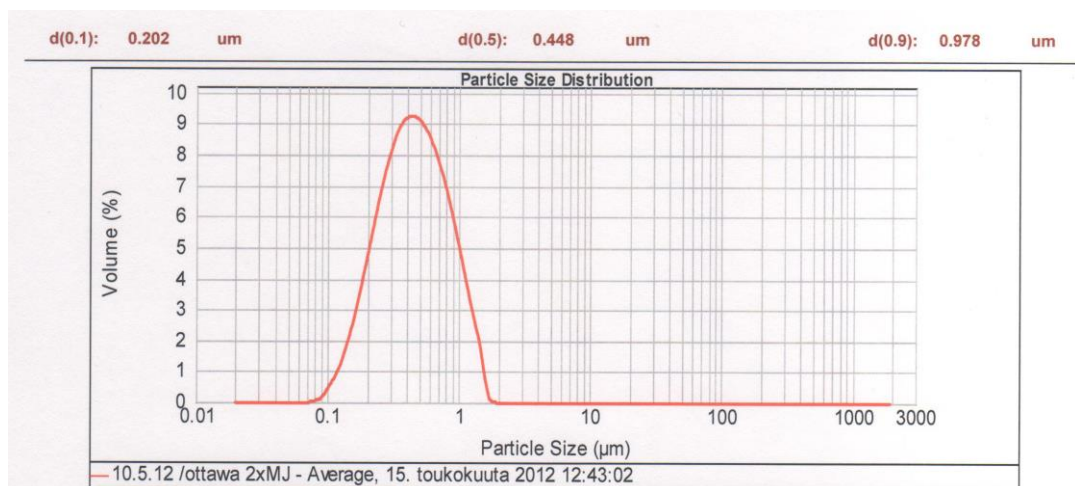
Kuva 9. Hiukkaskokojakauma 1. märkäjauhatuksen jälkeen, Zr-helmikoolla 0,2 mm.



Kuva 10. Hiukkaskokojakauma 2. märkäjauhatuksen jälkeen, Zr-helmikoolla 0,2 mm.



Kuva 11. Hiukkaskokojakauma 1. märkäjauhatuksen jälkeen, Ottawa-hiekalla.



Kuva 12. Hiukkaskokojakauma 2. märkäjauhatuksen jälkeen, Ottawa-hiekalla.

Kuvaajista näkee silmämääräisesti sen, millä jauhinkappalekoolla on saatu kapein käyrä. Kapein käyrä on saavutettu Zr-helmikoolla 0,2 mm toisessa jauhatuksessa, kun ensimmäisessä jauhatuksessa on myös ollut Zr-helmikoko 0,2 mm.

Jauhinkappaleena käytettäessä hiekkaa, kuvaajista näkee, että käyrä on leveämpi kuin käytettäessä Zr-helmikoko 0,2 mm.

## 8.2 Fotostabiilisuus

Liitteestä 3 nähdään, että parhain fotostabiilisuusarvo saavutettiin kun Zr-helmikoko 0,4 mm valittiin ensimmäisessä ajossa ja kun toisessa ajossa oli valittuna 0,3 mm:n Zr-helmi. 0,3 mm:n Zr-helmi on fotostabiilisuuden arviointiasteikolla hyvä. Fotostabiilisuuden arviointiasteikolla kaikki tulokset olivat keskiluokkaa.

Rajat olivat

ppm/h

0 – 5	erittäin hyvä
5 – 20	erinomainen
20 – 100	hyvä
100 – 300	keskiverto
300 <	huono. /10/

### 8.3 Zirkoniumin ja piin pitoisuus

Työssä otetuista näytteistä seurattiin zirkoniumin ja piin pitoisuutta. Näistä pitoisuuksista voitiin seurata kuluiko jauhinkappalemateriaalia jauhettavaan lietteeseen.

Zirkoniumin ja piin pitoisuudet pysyivät melko pieninä koko märkäjauhatusprosessin ajan. Pitoisuudet olivat alle 0,1 %. Lukuun ottamatta yhtä kertaa, jolloin zirkoniumin pitoisuus nousi huomattavasti lähes 0,5 %:iin. Nousu johtui myllyn rikkoontumisesta. Mylly korjattiin ja pitoisuudet pysyivät jälleen alle 0,1 %. Liitteessä 9 on zirkoniumin ja piin pitoisuudet.

### 8.4 SFMps

Liitteessä 4 on kuvattuna SFMps-arvot. Arvo kertoo lietteen sisältämien partikkeleiden keskimääräisen koon nanometreinä. Tavoite arvo on 210 nm. Tasan 210 nm saavutettiin 0,2 mm:n Zr-helmikoolla, jolloin se oli sama sekä ensimmäisessä jauhatuksessa, että toisessa. Pienillä helmikokopareilla päästiin lähelle tuota arvoa ensimmäisellä jauhatuskerralla, mutta sitten helmikoon edelleen pienentyessä esimerkiksi 0,4 mm:n helmikoosta 0,3 mm:n helmikokoon, tipahti arvo reippaasti alle 210 nm. Helmikoon ollessa iso ensimmäisessä jauhatuksessa ja toisessa jauhatuksessa pieni päästiin toisella jauhatuksella lähelle arvoa 210 nm.

### 8.5 SFMsdef

SFMsdef kertoo jauhatuksen jakauman suuruuden - mitä pienempi arvo, sitä parempi jauhaantuminen. Liitteestä 8 näkyy, että käytettäessä jauhinkappalekokoa 0,2 mm sekä ensimmäisessä jauhatuksessa, että toisessa jauhatuksessa saatiin pienin arvo. Muitakin pieniä helmikokoja käyttämällä päästiin toisessa jauhatuksessa pieneen arvoon.



## 8.6 b\*calc

b\*calc kertoo laskennallisen alisävyn. Mitä suurempi luku itsearvoltaan, sitä parempi jauhaus ja sinisempi sävy tai päinvastoin mitä huonompi jauhaus sitä ruskeampi sävy. Sinisin alisävy saavutettiin jauhinkappaleen ollessa 0,3 mm Zr-helmi, sekä ensimmäisessä jauhatuksessa, että toisessa jauhatuksessa. Liitteessä 5 analyysitulokset.

## 8.7 L\*calc

L\*calc kertoo pigmentin peittokyvystä. Liitteessä 6 nähdään, että suurimmat arvot saatiin Zr-helmikoparilla 0,2 mm, sen ollessa sekä ensimmäisessä, että toisessa jauhatuksessa. Pienin arvo saatiin 0,8 mm:n helmikoolla sen ollessa sekä ensimmäisessä, että toisessa jauhatuksessa.

## 8.8 Aggregaattiluku

Aggregaattiluku kertoo, kuinka paljon on jäänyt jauhamatonta tavaraa jauhettuun tavaaraan eli paino-osuuden, jonka verran kiteitä on vähemmän kuin hiukkasia. Liitteestä 7 nähdään, että pienin arvo on tullut Zr-helmikoolla 0,2 mm. Suurimmat arvot ovat tulleet isoilla helmikokopareilla.

# 9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin titaanidioksidin hiukkaskokojaumaa eri jauhinkokoparien kanssa, kun märkäjauhatusprosessi oli kaksivaiheinen. Samalla tutkittiin myös muita fysikaalisia ominaisuuksia. Tarkoituksena oli löytää sopiva jauhinkappalekoko, jolla saavutettaisiin mahdollisimman kapea hiukkaskokojauma. Tuloksista voidaan todeta, että pienimmällä helmikokoparilla saavutettiin useimmiten parhaimmat tulokset.

Pienin hiukkaskokojakauma syntyi siis käytettäessä jauhatuksen ensimmäisessä vaiheessa, että toisessa vaiheessa jauhinkappalekokona Zr-helmeä 0,2 mm. Tällöin saavutettu jakauma  $d(0,9-0,1)$  oli vain 0,186. (Liite 2)

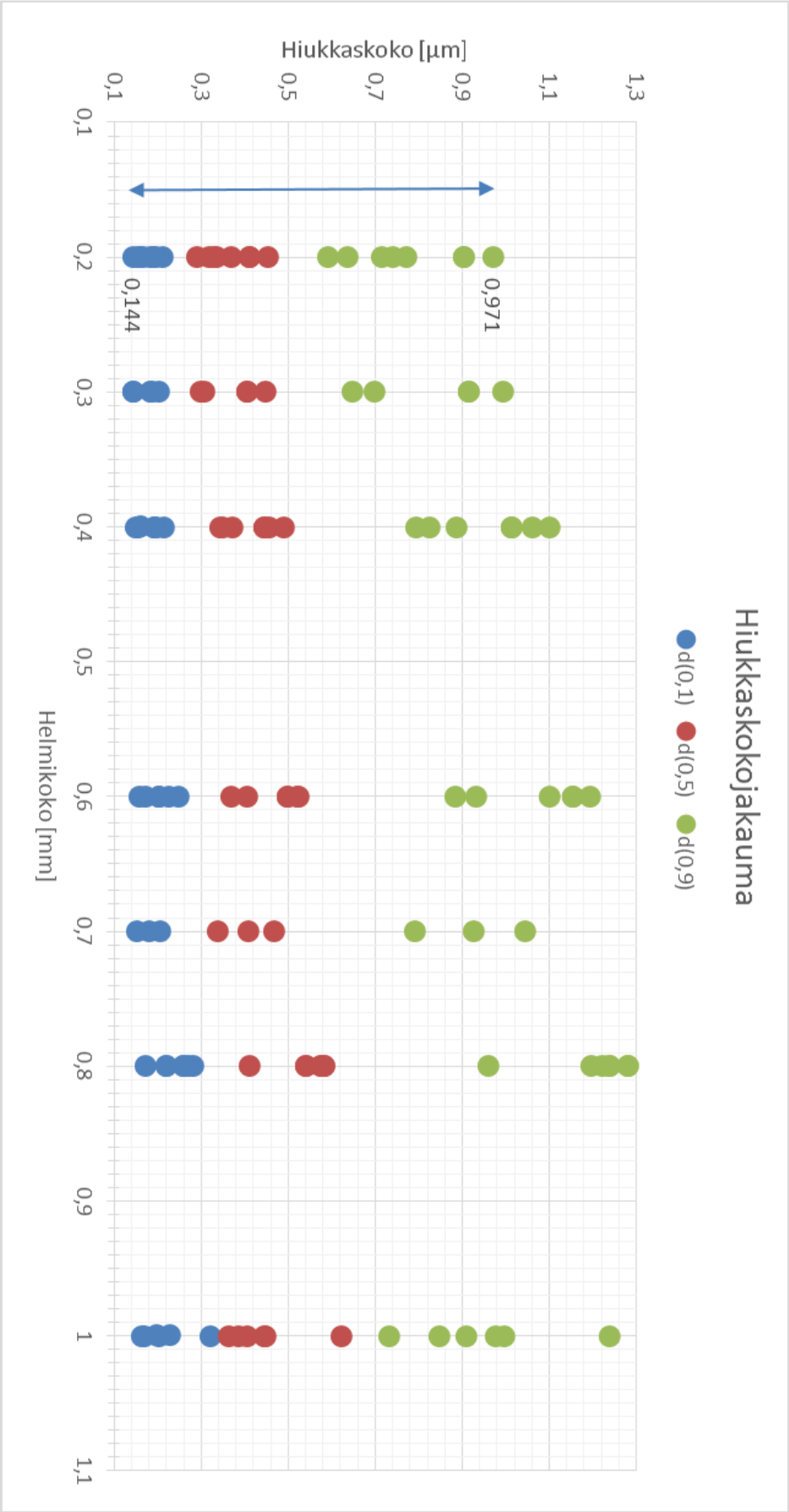
Hiekka ei osoittautunut kovinkaan hyväksi jauhinkappaleeksi. Taulukoissa hiekkaan viitataan jauhinkappalekolla 1,0 mm.

Pienin jauhinkappalekoko ei tullut yllätyksenä, sillä pienillä jauhinkappaleilla saavutetaan paljon hiertopintaa ja niitä mahtuu paljon myllyyn, jolloin törmäyksiä pigmentin kanssa on paljon.

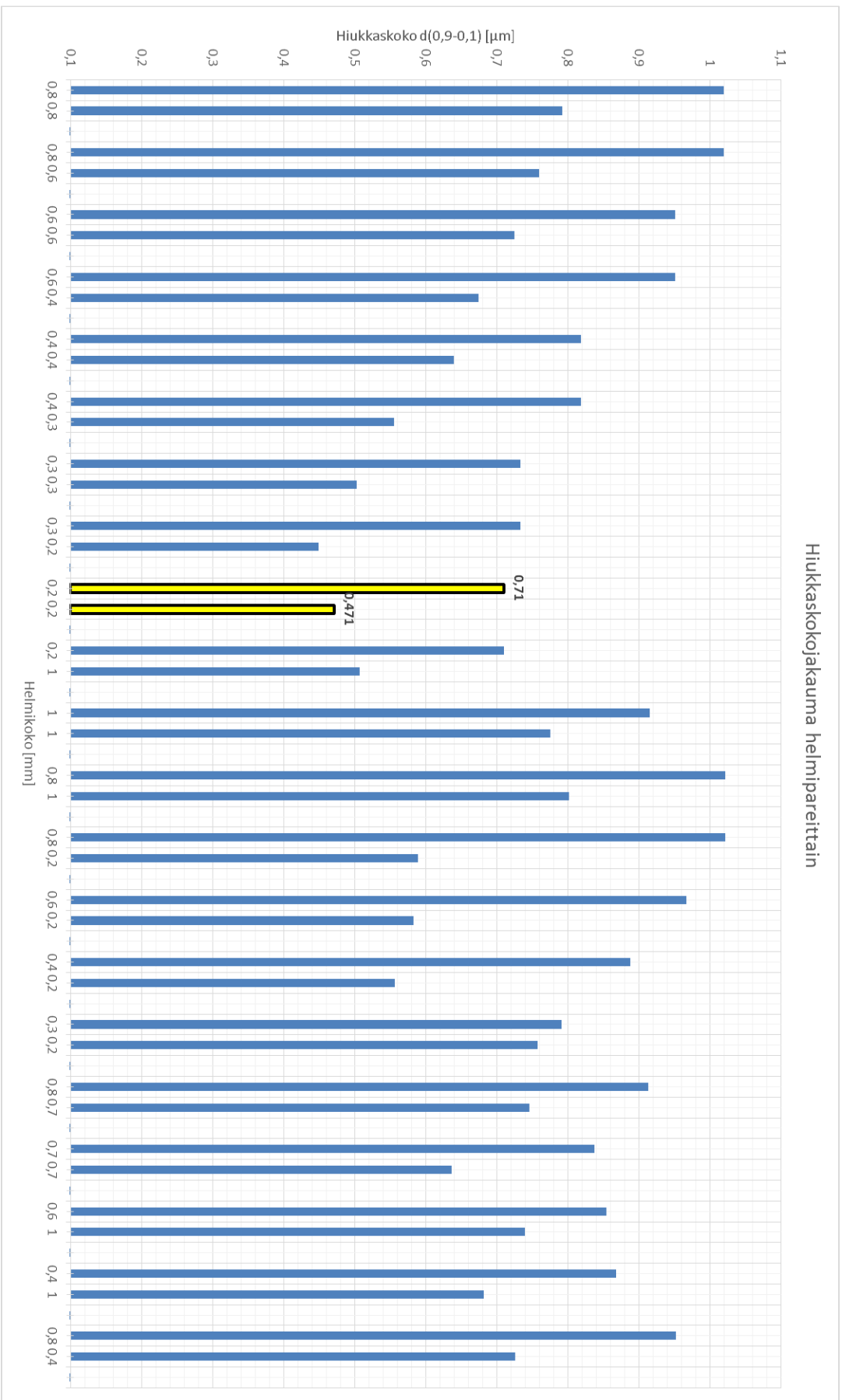
Tuloksien perusteella märkäjauhatuskokeita kannattaisi jatkaa käyttämällä jauhinkappalekokoa 0,2 mm. Tämä helmikoko voi kuitenkin olla tuotanto-olosuhteissa huono, jos ne pääsevät karkaamaan märkäjauhatusprosessissa ylitteen mukana.

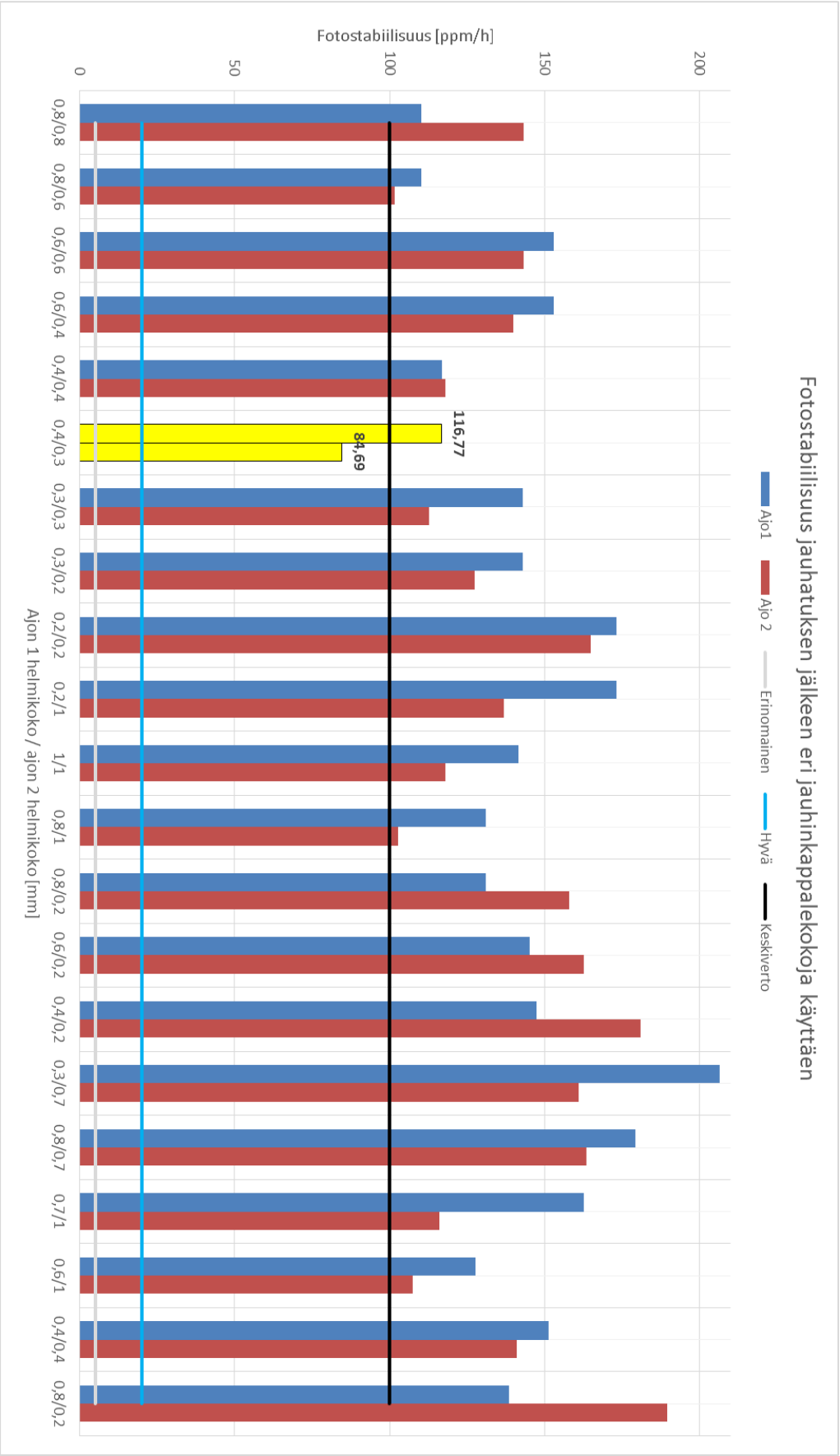
## LÄHTEET

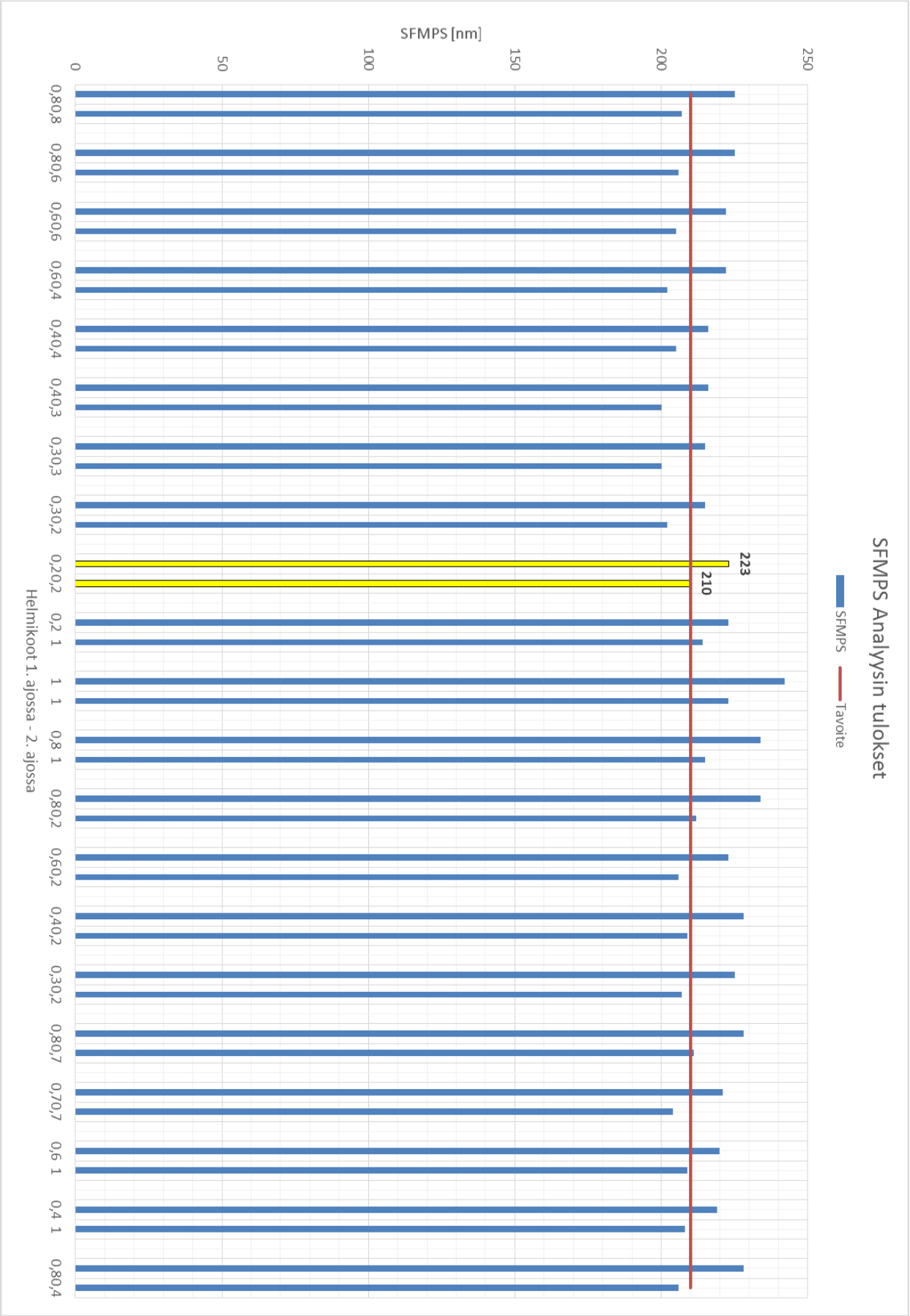
1. Sachtleben pigments Oy:n www-sivut 2012. Viitattu 19.12.2012. Saatavissa: <http://www.sachtleben.de/index.php?id=543>
2. FINNTITAN pigmentit ja niiden valmistus Porissa. Painorauma Oy. 5/1990
3. Sachtleben a brief introduction to the specialty TiO<sub>2</sub> company [verkkodokumentti] Viitattu 5.1.2013. Saatavissa: [http://www.sachtleben.de/fileadmin/pdf\\_dateien/Standardpresentation\\_2013\\_e.pdf](http://www.sachtleben.de/fileadmin/pdf_dateien/Standardpresentation_2013_e.pdf)
4. Bernotat, S. and Schönert. K. 2000. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Size Reduction [Verkkodokumentti]. K. 2000. [Viitattu 22.5.2013]. Saatavissa:[http://onlinelibrary.wiley.com.lillukka.samk.fi/doi/10.1002/14356007.b02\\_05/full](http://onlinelibrary.wiley.com.lillukka.samk.fi/doi/10.1002/14356007.b02_05/full)
5. Pihkala, J. Prosessitekniikka Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit, Tampere: Juvenes Print, 2011. 287 s.
6. Karjalhti, K. Yleinen prosessitekniikka I Mekaaniset prosessit, 2. – 3 painos, Helsinki: Juvenes Print, 1987. 262 s.
7. Lukkarinen, T. Mineraalitekniikka osa I, 2. painos, Insinööritieto Oy, 1985. 330 s.
8. Lindén, J. Neuvonen, M. P. 2009. Hienojauhatusta helmi- ja planeettamylyillä. Kandidaatin työ. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Viitattu 31.5.2013. Saatavissa: <http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/69507/nbnfi-fe201104121438.pdf?sequence=3>
9. Mäkelä, E. Määrittäminen. Sachtleben Pigments Oy:n sisäinen julkaisu 2012, 4 s.
10. Martikainen, K. Määrittäminen. Sachtleben Pigments Oy:n sisäinen julkaisu 2011, 6 s.
11. Mäkelä, E. Määrittäminen. Sachtleben Pigments Oy:n sisäinen julkaisu 2012, 5 s.



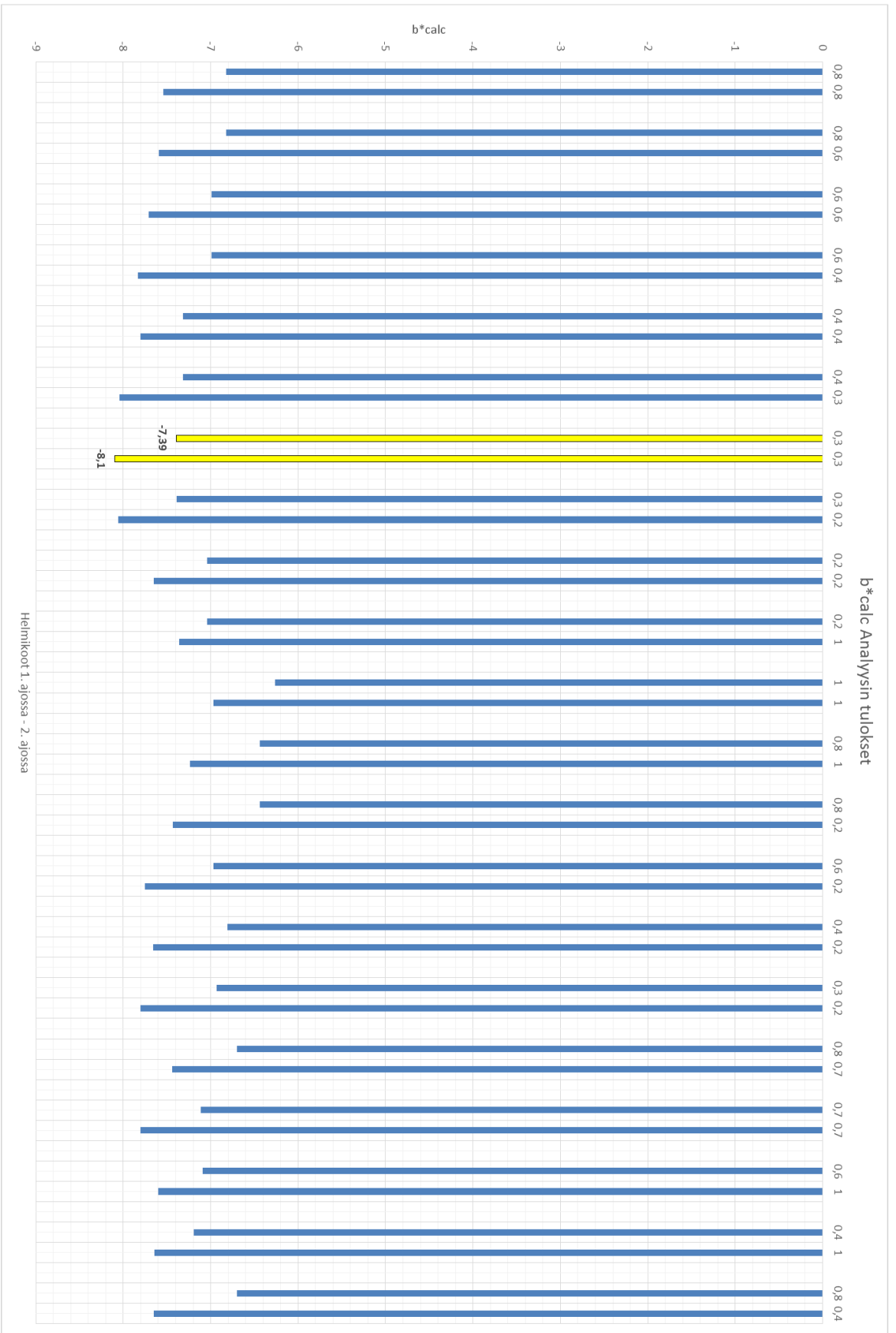
Hiukkaskokojakauma helmipareittain



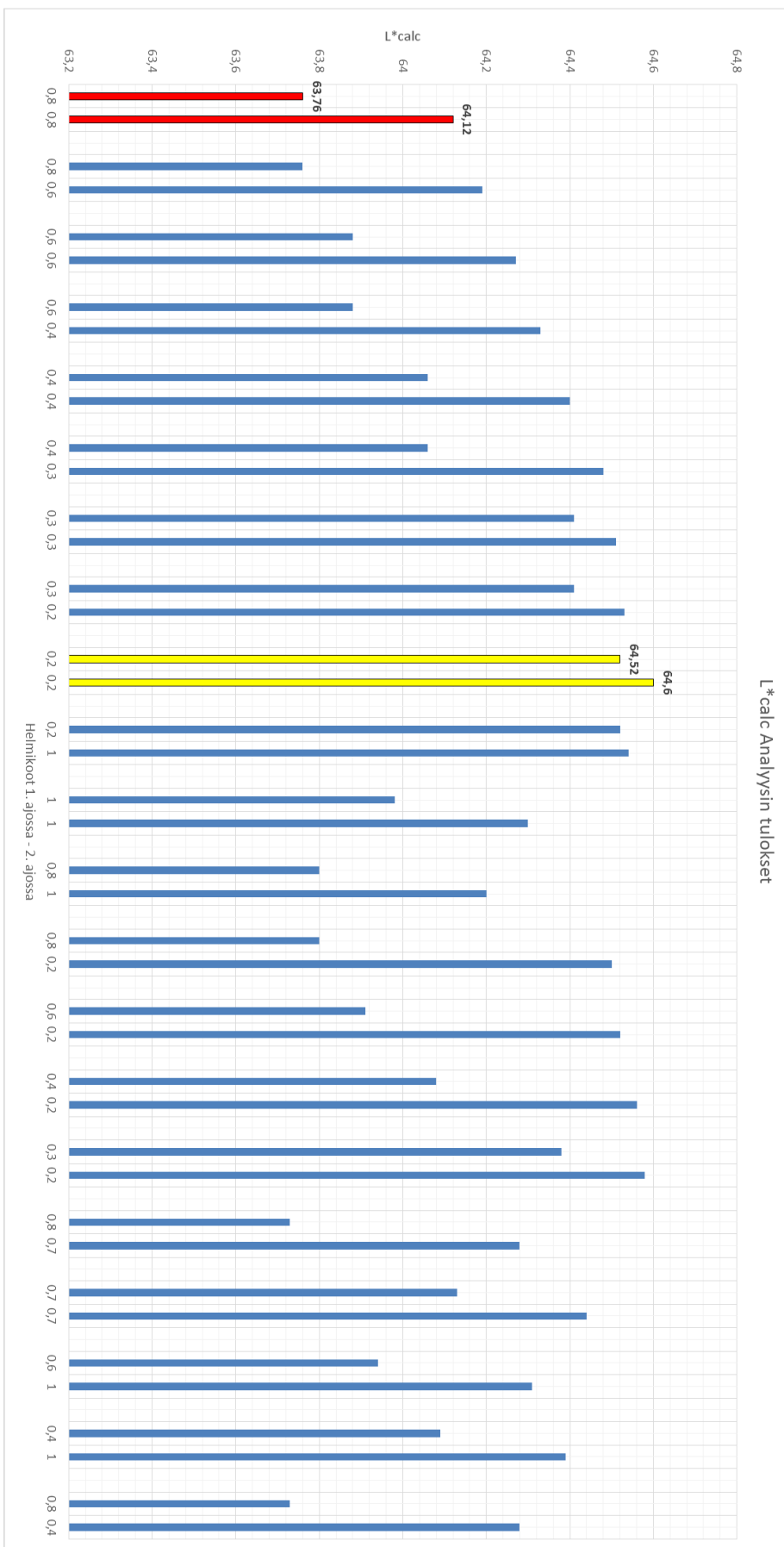


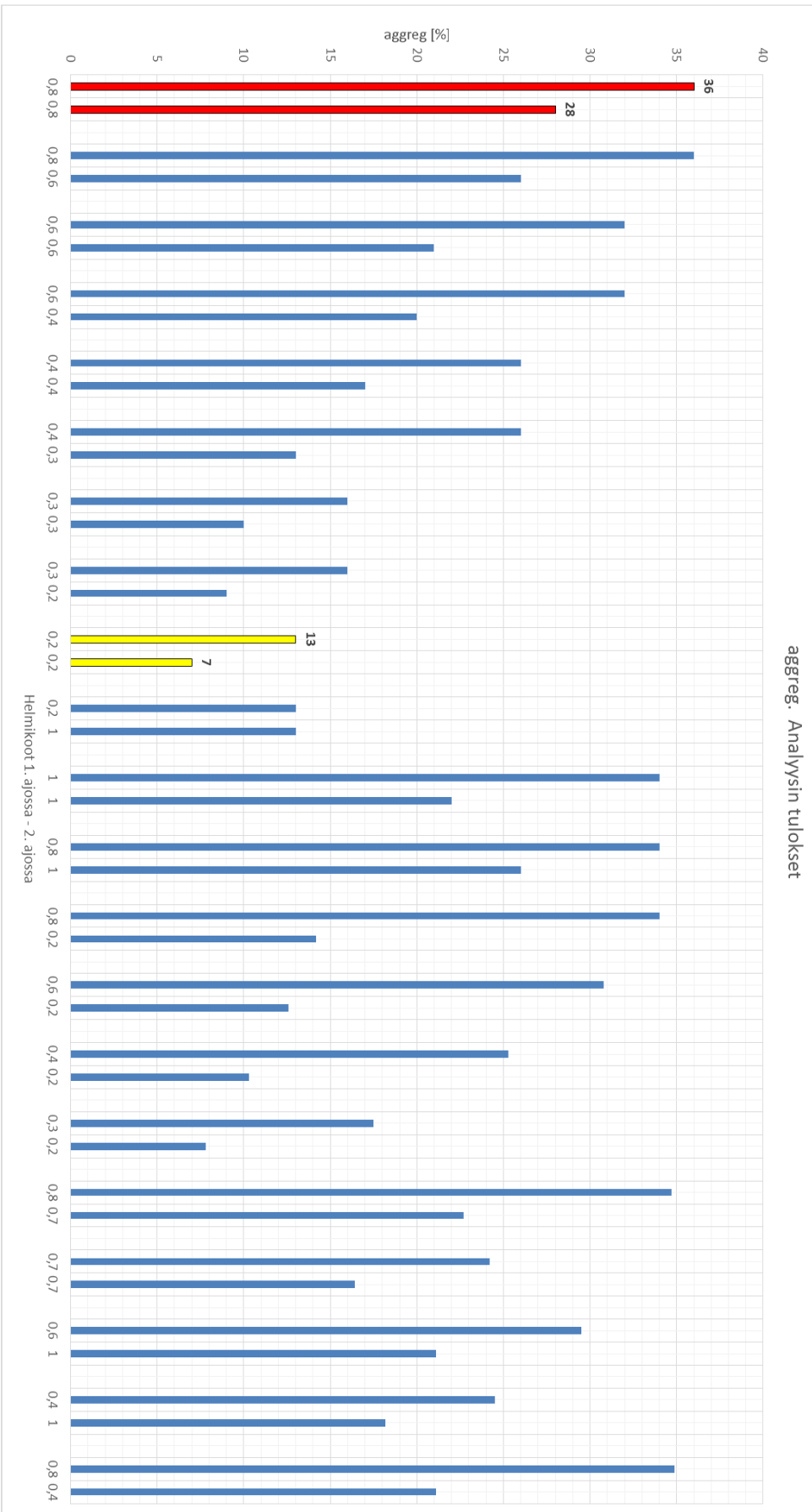


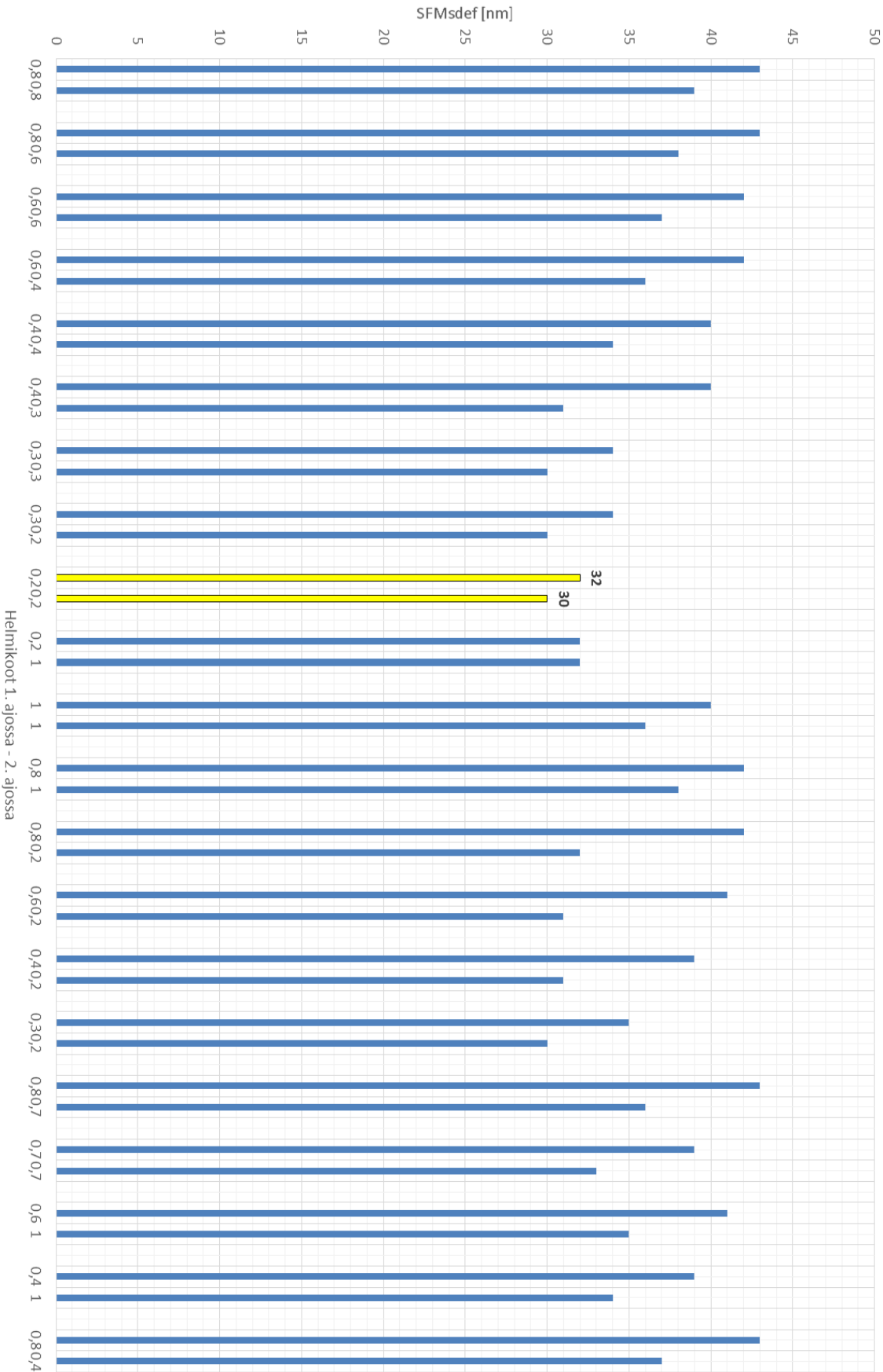
# LIITE 5











Helmikoot 1. ajossa - 2. ajossa