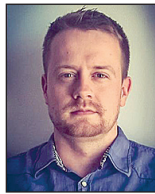


¹ Materiaaliopin laitos, Tampereen teknillinen yliopisto ² Systeemitekniikan laitos, Tampereen teknillinen yliopisto



Matti Järveläinen¹



Teemu Yli-Hallila²



Timo Salpavaara²



Jarmo Verho²



Matti Vilkkö²



Erkki Levänen¹

Kolloidisten suspensioiden online-analysointi: tutkimuksesta liiketoimintaa

Oheinen kolmeen osaan jaettu artikkeli liittyy mineraalinjalostusprosesseissakin tärkeisiin partikkeli-neste-seosten ilmiöihin ja niiden mittaamiseen. Ensimmäinen esittelee koilmiöitä tieteellisestä näkökulmasta sekä prosesseja, joissa niitä havaitaan. Toinen kertoo online-mittauksen eduista ja kolmas esittelee Tampereen teknillisen yliopiston projektia, jossa optimoidaan mm. sakeutusprosessia online-mittauksella ja selvitetään menetelmän kaupallista potentiaalia.

1. Kolloidiset suspensiot: määritelmä, ilmiöt ja esiintyminen

1.1. Kolloidinen suspensio

Materialilla on kolme perinteistä olomuotoa: kiinteä, neste ja kaasu. Kun jokin näistä on hienojakoisesti sekoittunut toiseen, kutsutaan faasien muodostamaa kokonaisuutta kolloidiksi. Toinen faaseista on tällöin jatkuva ja toinen siihen dispergoitunut faasi, jonka koko on niin pieni, että sitä ei yleensä voi havaita mikroskooppilla. Kolloidinen koko kasvattaa myös painovoiman ulkopuolisten ilmiöiden merkitystä ja niiden ymmärtäminen edesauttaa selvittämään kolloidien stabiiliutta ja antaa mahdollisuuksia vaikuttaa siihen. **Kuva 1** havainnollistaa joidenkin tyyppisten kolloidien kokoluokkaa verrattuna niitä pienempiin nanohiukkasiin ja suurempiin partikkeleihin.

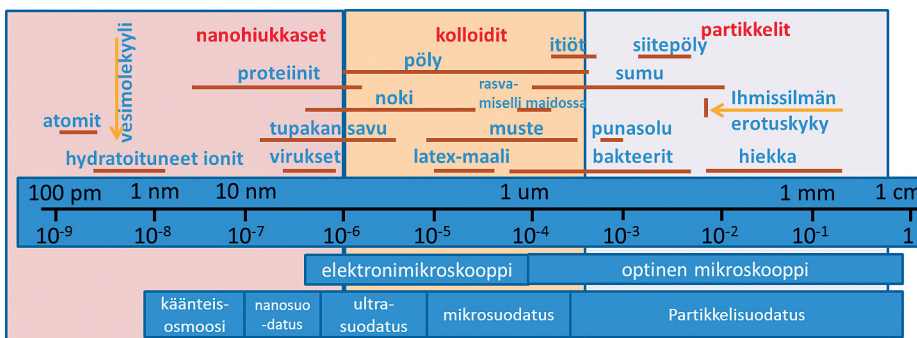
Kolloidit jaotellaan seosaineiden olomuodon mukaan siten, että esimerkiksi sumua, ilman sekaan dispergoituneita vesipisaroita, kutsutaan aerosoliksi; terästä, raudan joukkoon dispergoitunutta hiiltä, kiinteäksi sooliksi; ja maitoa, nesteeseen dispergoituneita rasvamisellejä, emulsioksi. Artikkelissa keskitytään neljanteen ryhmään: nesteen ja kolloidipartikkelien seoksiin, suspensioihin, joissa jotkin kolloidiset ilmiöt korostuvat. Ennen niiden tarkastelua annetaan esimerkkejä teollisuudessa esiintyvistä kolloideista.

Esimerkiksi tehtaan tai sen johtajan piipusta tupruava savu on kolloidinen aerosoli, kun taas suspensiota esiintyy maaleissa, sementeissä, musteissa ja paperin valmistuksessa, jossa agglomeraation eli partikkelien liittymisen toisiinsa pidetään merkittävimpänä paperikoneen käytettävyyttä rajoittavana tekijänä. Myös mineraalien jalostuksessa on suspensioprosesseja; esimerkiksi kuparimalmi rikastetaan flotaatioprosessissa, jossa murskatun malmin kuparimine-raali kiinnitetään keräysaineeseen, jonka kolloidiset ominaisuudet määräävät prosessin tehokkuuden samoin kuin päinvastoin toteutettavassa sakeutusprosessissakin.

1.2. Ilmiöitä kolloidisissa suspensioissa

Kolloidiset suspensiot asettuvat kuvan 1 mukaisesti kokoluokassa liuoksen ja seoksen väliin. Tyyppinen liuos syntyy, kun kahviin sekoitetaan sokeria, joka liukenee nesteeseen molekyylitasolla ja jakautuu siihen tasaisesti. Suuren partikkelikoon seoksessa taas liukenemista ei tapahdu, vaan seosaineet vajoavat nesteessä alaspäin kuten hiekanjyvät, jotka painovoiman vuoksi kertyvät lopulta meren pohjalle synnyttäen veden ja hiekan heterogeenisen seoksen. Kolloidihukkanen ei liukene, mutta on kuitenkin niin pieni, että sen kokemista voimista painovoima ei ole kaikkein merkittävin.

Kolloidin voi erottaa liuokses-



Kuva 1. Esimerkkejä eri kokoluokan hiukkasista. Muokattu lähteestä: [Stephen Lower, chemwiki.ucdavis.edu] Creative commons lisenssin alaisena: BY-NC-SA.

Fig.1. Examples of the size ranges of different particles. Adapted from [Stephen Lower, chemwiki.ucdavis.edu] under Creative Commons license: BY-NC-SA.

ta ja seoksesta mm. kiinnittämällä huomiota siihen, että se sirottaa valoa (Tyndall-efekti), mutta tämän lisäksi kolloideilla on sähköisiä ominaispiirteitä, joita tarkastellaan seuraavaksi suspensioiden näkökulmasta. Joissain tapauksissa kolloidipartikkelit liittyvät toisiinsa muodostaen agglomeraatteja tai tiiviitä koagulaatteja ja toisinaan ne dispergoituvat homogeenisiksi, stabiileiksi seoksiksi. **Kuvassa 2** on esitetty kumpikin tilanne.

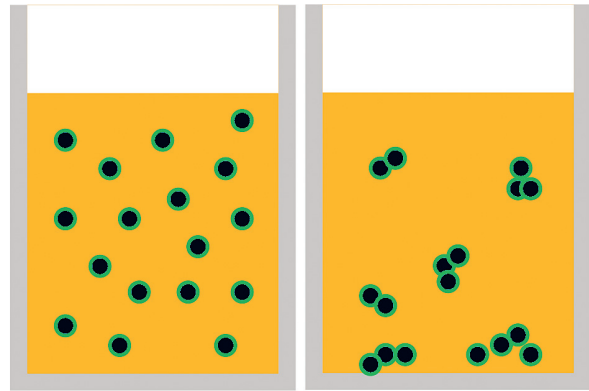
Yllä kuvattu käytös selittyy partikkelien pienellä koolla, minkä vuoksi niiden ja nestefaasin väliset vuorovaikutusvoimat ovat suhteellisesti merkittävämpiä kuin painovoiman vaikutus. Kyseiset vuorovaikutusvoimat ovat olemassa suurissakin partikkeleissa, mutta koska voimat syntyvät rajapinnoilla tapahtuvista ilmiöistä, vasta kolloidisessa kokoluokassa partikkelin pinta-alan ja painon suhde on riittävän suuri ilmiöiden esille tulemiseksi. Monelle osa näistä ilmiöistä on tuttuja viime vuosikymmenen nanopartikkelivillityksen myötä.

Nämä sähköiset voimat ovat molekyylien polarisaatiosta aiheutuva van der Waalsin vetovoima, sekä voima, joka syntyy faasien välisen rajapinnan varautumisesta. Kolloidisten partikkelien stabiilius määräytyy voimien keskinäisestä suuruudesta; ilman partikkelien sähköistä varautumista ne tarttuisivat toisiinsa. Näin ei kuitenkaan aina tapahdu, koska usein epäorgaaniset partikkelipinnat adsorpoivat liuoksesta varautuneita ioneja, jotka vuorostaan vaikuttavat siihen, miten hanakasti partikkelit vetävät tai hylkivät toisiaan.

Toisinaan hylkivä voima halutaan maksimoida, jolloin partikkelit pysyvät erillään, mutta joskus ne halutaan erotella nesteestä nopeasti, jolloin tavoitteellaan niiden liittymistä toisiinsa. Joskus myös kevyt agglomeraatio on haluttu ominaisuus: se esimerkiksi helpottaa maalaria, joka nopealla maalin sekoituksella voi rikkoa agglomeraatit ja alentaa siten hetkellisesti maalin viskositeettia levittämisen helpottamiseksi. Sekoittamista pysyvämpiä tapoja vaikuttaa partikkelien välisiin vuorovaikutuksiin ovat mm. suspension happamuuden ja ionitasapainon muuttaminen tai dispergointiaineiden käyttö, joita kaikkia tarkastellaan seuraavassa kappaleessa.

1.3. Kolloidisten suspensioiden stabiilius

Kolloidin stabiiliudella tarkoitetaan sen kykyä pysyä tasaisesti jakautuneena ympäristössään. Esimerkiksi maidon pilaantuminen havaitaan homogeenisuuden katoamisena emulsion rasvamielisen koaguloituessa silmin havaittaviksi alueiksi. Epäorgaanisilla kolloideilla stabiiliuden muutosten takana ovat edellisessä kappaleessa esiteltyjen sähköisten voimien väliset suhteelliset erot. Epäorgaaniset kolloidit ovat väistämättä epästabiileja, mutta käytännössä niissä tapahtuvat muutokset voivat kestää sekunneista satoihin vuosiin. Muutosten nopeuteen voidaan vaikuttaa elektrostaattisesti muuttamalla suspension pH:ta, ionitasapainoa tai vaikuttamalla sähköisen hylkimisvoiman suuruuteen esimerkiksi lisäämällä suolapitoisuutta. pH:n suhteen kolloidilla on epästabiili alue nk. isoelektrisen pisteen ympäristössä, jossa partikkelia normaalisti ympäröivät varautuneet ionit puuttuvat kokonaan. Partikkeleita ympäröivän ionikerroksen paksuuteen vaikuttaa suspension ionitasapaino siten, että ionien lisääminen tai niiden valenssiluvun kasvattaminen tiivistävät kerrosta. Suorempi tekniikka suspensioiden kontrollointiin on dispergointiaineen käyttö; aine adsorpoituu partikkelien pinnoille kasvattaen partikkeleita ympäröiviä varauksia tai muodostaen fyysisiä esteitä niiden välille. Dispergointiaine kuitenkin estää suspension tilan muuttamisen myöhemmin, se on kallista ja usein epäedullista suspension jatkokäsittelylle. Tämän vuoksi



Kuva 2. Vasemmalla tasaisesti dispergoitunut kolloidi ja oikealla agglomeroitunut kolloidiseros, joka on painovoiman vaikutuksesta osittain sedimentoitunut.

Fig. 2. On the left evenly dispersed colloid and on the right agglomerated suspension which has partly sedimented due to agglomeration.

elektrostaattista stabilisointia käytetään aina, kun voidaan olla varmoja sen riittäväydestä.

2. Kolloidisten suspensioiden analysointi

2.1. Suspensioiden mittaamisen nykytila

Suspensioiden varautumista voidaan seurata kenttämittauksin, mutta pääosin mittaukset tehdään laboratorioissa. Tyypillisimmin ne perustuvat sähkökentän aikaansaaman elektroforeesin – varautuneiden partikkelien liikkeen – nopeuden mittaamiseen tai päinvastoin virtauspotentiaaliin – sähkökentässä havaittaviin muutoksiin kolloidien virratessa siitä läpi. Kummassakin tapauksessa liikettä säätelevät partikkelien dielektrisyys, ympäröivän nesteen viskositeetti ja partikkelin mukana liikkuvan ionikerroksen ja nesteen välinen sähköinen potentiaali. Samaa ilmiötä voidaan mitata myös elektroakustisesti, jolloin havainnoidaan suurtaajuussähkökentän aiheuttamaa kolloidien värähtelyä. Epäsuoremmin suspensioiden tilan aiheuttamia funktionaalisia muutoksia voidaan mitata mm. viskositeetin tai paikallisen kiintoainepitoisuuden kautta, mutta tällöin mittauksiin vaikuttavat useat eri tekijät.

2.2. Lean-tuotanto ja online-mittaaminen

Edellä esitettyjen tekijöiden mittaaminen on tärkeää prosessin seurannan ja ohjaamisen kannalta ja niiden analysointi muuttaa muotoaan, koska modernit tuotantolaitokset ovat muuttaneet toimintatapaansa massatuotannosta lean-tuotantoon. Lean-periaatteen mukaisessa tuotannossa pyritään eliminoimaan asiakasarvoa lisäämätön toiminta. Tällöin tuottavuus kasvaa varastoihin sitoutuneen omaisuuden ja läpimenoaikojen pienentyessä ja myös tuotelaatu paranee. Lean-tuotannon tueksi, myös kolloidiprosesseissa, tarvitaan jatkuvatoimisia, integroitavia ja nopeasti reagoivia mittausten menetelmiä.

3. Kolloidisen suspension online-mittaaminen: Collo-projekti

3.1. Taustat

TTY:n Materiaaliopin laitoksella on pitkä perinne epäorgaanisten materiaalien kolloidiprosessien tutkimisesta. Laitos on tutkinut pääsääntöisesti funktionaalisia ja teknisiä epäorgaanisia rakenteita ja tutkimuksista saatuja tuloksia on hyödynnetty esimerkiksi kuumen kaasun suodatuksessa, kulutuskestoa vaativissa kappaleissa ja itsepuhdistuvissa pinnoitteissa. Lähes poikkeuksetta jokainen tutkittu prosessi on vaatinut kolloidista prosessointia, jonka tilanseuranta on havaittu tärkeäksi jo pelkästään prosessin ymmärtämisen-



kin kannalta. Seuranta perustuu kolloidien tilaa dominoivien pintavarausten mittaamiseen.

Muun muassa kolloideja tutkittiin 2012–2014 Tekes-projektissa "Monitajuussignaalin materiaalivaste". Nimensä mukaisesti projektissa hyödynnettiin signaaleja, joita materiaalit muuttivat eri tavoin riippuen niiden koostumuksesta, kiintoainepitoisuudesta, huokoisuudesta [1] ja kosteudesta. Sähköisen signaalin käyttäminen havaittiin potentiaalisimmaksi vaihtoehdoksi jatkuvatoimiseen ja nopeaan mittaamiseen. Nestepitoisten materiaalien vasteiden eroja tutkittaessa havaittiin signaalien reagoivan materiaalien rajapintoihin liittyviin ilmiöihin, jolloin projektissa mukana olleet yritykset kiinnostuivat kolloidisten suspensioiden tilanseurannasta. Tämän innoittamana haettiin Tekesiltä "tutkimuksesta uutta tietoa ja liiketoimintaa" -tyyppistä rahoitusta suspensioiden online-analysaattorin mahdollisen kaupallistamisen selvittämiseksi. Hakupaperille keksivät TTY:n Sähkötalon aulassa ohikulkeneet teekkarit nimen *Collo*, sanoista "kolloidisen lietteen online-analysaattori". Hakukokonaisuutta kehitettiin sähkötekniikan, signaalinkäsittelyn ja materiaaliopin insinööreistä koostuvassa kolmen hengen ryhmässä, jota sparrasivat TTY:n innovaatiopalvelut ohjaten tutkijakollegion esittämään asian Leijonan Luola -tyyppisenä myyntipuheena. Yrittäjämäinen asenne puri Tekesiin, joka kehui projektin poikkeusteellisuutta, toimivaa ryhmädynamiikkaa sekä yritysten selvää mielenkiintoa. Saimme TTY:n oman rahoituksen tukemana rahoituksen projektille, jonka tavoitteet on kuvattu seuraavaksi.

3.2. Collo-projektin tavoitteet

Nyky maailma on voimakkaasti riippuvainen raaka-aineista, joiden määrä maapallolla vähenee. Tämän vuoksi käytettävät raaka-aineet on jalostettava huomattavasti ja vaikeammista lähteistä. Raaka-aineiden käyttöä on siksi tehostettava ja eräs merkittävä tekijä siinä on suspensioprosessin parempi ymmärrys ja seuranta. Sitä varten Collo-projektissa kehitetään dynaamista ja integroitavaa mittausten menetelmää, joka tarkastelee kolloidien pintavarausta mitaten niiden avulla mm. suspension homogeenisuutta, dispergointiainien kiinnittymistä kolloidien pintaan sekä suspension sähköisen tilan muutoksia online-mittauksena.

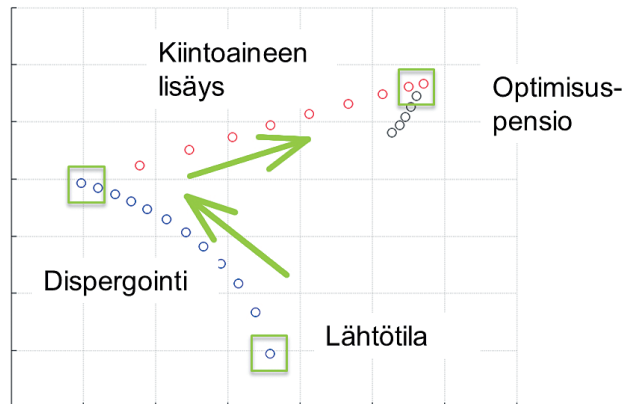
Collo-projektin tavoitteena on saavuttaa selkeä käsitys jatkuvatoimisesti mittaavan suspensioanalysaattorin markkinapotentiaalista sekä tarkentaa potentiaalisten asiakasyritysten analysointitarpeita. Lisäksi projektin avulla pyritään lisäämään ymmärrystä sähköisen kolloidimittauksen teknisestä kyvykkyydestä tuotantotoiminnassa kolmessa eri prosessilaitoksessa tehtävien kokeiden avulla.

3.3. Alustavia tuloksia

Teknologia

Collossa käytettävä teknologia poikkeaa perinteisistä sähköisen varauksen mittaamiseen liittyvistä tekniikoista, joissa mitattavat partikkelit asetetaan sähkökenttään ja seurataan niiden liikettä. Tekniikka perustuu sähköiseen resonanssireseptiin, jonka avulla vaikutetaan kolloidipartikkelien rajapintojen varauksiin ja samalla mitataan rajapintojen vaikutusta resonanssiin. Näin voidaan suoremmiin mitata rajapintojen varauksia välillisen rajapintavarausten ja sähkökentän aiheuttaman partikkeliliikkeen asemesta. Liikkeeseen vaikuttavat mm. ympäröivän faasin viskositeetti, partikkelin koko ja muoto. Lisäksi mittausteknologia voidaan tarvittaessa toteuttaa kontaktittomasti ja mittausta voidaan suorittaa johtamattoman rakenteen, esimerkiksi muovisammion seinämän, läpi.

Teknologialla on tähän mennessä mitattu suspensioiden



Kuva 3. Collon mittaustuloksia.

Fig. 3. Results from measurements with Collo.

paikallisia kiintoainepitoisuuksia epäorgaanisissa, nanokoko- luokan partikkeli-vesi-kolloideissa [2]. Anturit värähtelevät eri tavoin, kun partikkelikoko muuttuu, sillä tämä vaikuttaa ominaispinta-alaan ja sitä kautta pintavarausten määrään. Collo havaitsee myös dispergointiaineen lisäämisen kolloidiin ja pystyy erottelemaan partikkelien ja dispergointiaineen määrän muutokset toisistaan kuten kuvassa 3 on esitetty.

Parhaillaan tieteellinen tutkimus on keskittynyt kolloidin ja dispergointiaineen vuorovaikutuksen mittaamiseen. Pyrkimyksenä on havaita piste, jossa kolloidin partikkelien pinnat ovat täynnä dispergointiainetta ja ylimääräinen kallis dispergointiaine jää vapaana suspensioon. Teknisen puolen tutkimushaasteena on käytännönläheisempi mittalaitteen integraatio tuotantoprosessiin ja laitteelta etäyhteyden kautta saatavan raakadatan käsittely. Mittausta integroidaan prosessiin, jossa "tuntematon tekijä" aina toisinaan aiheuttaa häiriöitä. Tällä tekijällä on mitä todennäköisimmin yhteys raaka-aineiden laadun vaihtelusta aiheutuneisiin kolloidisen tilan muutoksiin, joita ei voi havaita perinteisin menetelmin.

Kaupallistamistutkimus

Collon liiketoimintamahdollisuuksia on projektissa selvitetty kaupallistamistutkimuksen keinoin. Aiheen parissa ovat työskennelleet alan ammattilaiset: tohtori **Iikka Sillanpää** ja professori **Josu Takala** Hegemonia Oy:stä. Tutkimus on keskittynyt mm. potentiaalisten asiakkaiden kartoittamiseen, markkinasektori- ja kilpailija-analyysiin sekä diplomityön kautta lead-user-analyysiin.

Vaikka kolloidiprosesseja esiintyy monilla markkinasektoreilla, mm. elintarvike-, lääke-, ja mineraalijalostusteollisuudessa sekä kappalevaratuotannossa, ovat tähän mennessä saadut tulokset auttaneet fokuksimaan Collon kehitystä: prosessit, jotka ovat verrattain nuoria ja scale-up -vaiheessa, tarvitsevat lisää prosessiymmärrystä ja toisaalta jo toiminnassa olevat prosessit kaipaavat prosessiseurantaa. Kummatkin tahot kaipaavat hieman erilaista lähestymiskulmaa mahdollista liiketoimintaa ajatellen, mutta menetelmä sinänsä vaikuttaa hyvin lupaavalta. Ensimmäiseksi mahdolliseksi asiakas-toimialaksi Collolle on valikoitunut epäorgaanisten mineraalien kolloidisten suspensioiden mittaaminen, koska siltä sektorilta on eniten kokeellista näyttöä ratkaisun toimivuudesta. ▀

[1] M. Järveläinen, T. Salpavaara, S. Seppälä, T. Roinila, T. Yli-Hallila, E. Levänen, and M. Vilkkö, "Characterization of Porous Ceramics by Using Frequency-Response Method," in *World Congress of the International Federation of Automatic Control, 2014*.

[2] T. Salpavaara, M. Järveläinen, S. Seppälä, T. Yli-Hallila, J. Verho, M. Vilkkö, J. Leikkala, and E. Levänen, "Passive resonance sensor based method for monitoring particle suspensions," *Sensors & Actuators: B. Chemical.*, 219, 324–330. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.121> ▀

SUMMARY: Online analysis of colloidal suspensions: business from research idea

Colloids are two-phase materials where one phase is finely dispersed into the other. Due to the small size of the dispersed particles, they build up electrical forces that can cause them to repulse or attract each other. Control of those forces is in key role at many industries processing colloidal suspensions. In order to achieve smooth production flow, electrical properties of these liquid-solid mixtures need to be monitored online, directly on the production site. Commercialization possibilities for a passive resonance sensor based method for monitoring the electrical state of the colloidal suspension is being studied in Tampere University of Technology. Initial aim for the method is in analyzing colloidal inorganic minerals.



M.Sc. Matti Järveläinen majored in materials science and minored in industrial management from which he earlier graduated as a B.Sc. He works in Tampere University of Technology as a project manager and a researcher where his interdisciplinary work aligns at the interface of industry and academy. His projects deal with the development of new characterization methods, usually applicable for industrial components used in harsh environments.

M.Sc. Teemu Yi-Hallila works as a researcher in the Process Automation research group at Tampere University of Technology, Department of Automation Science and Engineering. His current research interests include system identification, analysis and process control.

M.Sc. Timo Salpavaara received his degree in electrical engineering from Tampere University of Technology, (TUT), Finland, in 2005. Since 2005 he has been working at the Department of Automation Science and Engineering at Tampere University of Technology. Currently he is working on his PhD thesis. His research activities include inductively coupled resonance sensors, capacitive sensing and readout electronics.

Mr. Jarmo Verho works as a research assistant in TUT Department of Automation Science and Engineering. His interests are in low noise measuring electronics and inductive and capacitive measuring methods.

Prof. Matti Vilkkko received the M.Sc. degree in electrical engineering in 1989, the Lic.Tech degree in electrical engineering in 1993, and the Dr.Tech degree in automation engineering in 1999, all from Tampere University of Technology (TUT), Tampere, Finland. From 1989 to 1999, he was a researcher with the Institute of Automation and Control, TUT, where his research focused on scheduling and optimizing hydrothermal power production. From 2000 to 2003, he held research and development management positions with Patria Ailon Inc. and Ailocom Inc. In 2003, he became a senior researcher and in 2010 became a full professor in process control with the Department of Automation Science and Engineering, TUT. His current research interest is in the areas of process control, modeling, simulation, and system identification.

Prof. Erkki Levänen, Dr. Tech. is a professor of ceramics materials and head of department in Department of Materials Science at Tampere University of Technology, Tampere, Finland. Professor Levänen's research interests are in functional ceramics especially in the energy and environmental applications. His work ranges from material synthesis to novel processing techniques and advanced characterization methods as well as to application oriented research. Professor Levänen is currently author of 72 peer reviewed publications. ▾



Kaivosteollisuuden raaka-aineet



Brenntag Nordic Oy kuuluu Brenntag-konserniin, joka on kemikaalijakelun globaali markkinajohtaja.

Kaivosteollisuudessa Pohjoismaissa hyödynnämme globaalia osaamistamme ja kokemustamme. Esittelemme asiakkaille menestystarinoita muista maanosista.

PÄÄTUOTTEET

- Aktiivihielet
- Ditiiofosfaatit
- Jauhinkuulat ja tangot (myös kromiseosteiset)
- Ksantaatit (PAX, SEX, SIPX ja SIBX)
- Kupari- ja sinkkisulfaatti
- Pölyämisenestoaineet
- Yleisesti kokooja-, kerääjä-, painaja-, vaahdotus-, aktivaattori- ja pH-säätö kemikaalit rikastukseen

PALVELUT

- Kemikaalitestaukset ja konsultaatio
- Starttipaketit uusille kaivoksille
- Varastointi- ja logistiikkapalvelut

YHTEYSTIEDOT

Brenntag Nordic Oy

Antti Takala

Puhelin 040 6731 800

antti.takala@brenntag-nordic.com

<http://www.brenntag-nordic.com/fi/>

