

Tanja Mäntyvaara

Refraktometrin prisman likaantuminen

Sähkötekniikan korkeakoulu

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi
diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 4.11.2011.

Työn valvoja:

Prof. Mervi Paulasto-Kröckel

Työn ohjaajat:

TkT Ville Voipio

TkT Markus Turunen

Tekijä: Tanja Mäntyvaara

Työn nimi: Refraktometrin prisman likaantuminen

Päivämäärä: 4.11.2011

Kieli: Suomi

Sivumäärä:7+80

Elektroniikan laitos

Professori: Bioadaptiivinen tekniikka

Koodi: S-113

Valvoja: Prof. Mervi Paulasto-Kröckel

Ohjaajat: TkT Ville Voipio, TkT Markus Turunen

Tässä työssä tutkittiin prosessiteollisuudessa käytettävän optisen mittalaitteen, refraktometrin, prisman likaantumista. Refraktometri mittaa prosessinesteen liuennneiden aineiden pitoisuutta määrittämällä prismaan kontaktissa olevan nesteen taitekerrointa. Prisman likaantuminen laskee mittaustulotettavuutta.

Työssä pyrittiin tunnistamaan mahdollisia pintojen likaantumismekanismia sekä likaantumiseen vaikuttavia tekijöitä kirjallisuusselvityksen perusteella. Työssä selvitettiin kokeiden avulla likaantumisen vaikutusta refraktometrin suorituskykyyn ja mittaustuloksiin sekä pyrittiin löytämään toistettavia likaannuttamistapoja. Saatujen tulosten avulla pyrittiin löytämään tapoja vähentää prisman likaantumista. Yleisimmät prisman likaantumismekanismit ovat kolloidinen ja kiteytyvä likaantuminen. Kolloidisten aineiden aiheuttamaa likaantumista pyrittiin selvittämään maitojen, kerman, maitojauheen, kvartsihiukkasten sekä hiilisuspension avulla. Kiteytyvää prisman likaantumista tutkittiin kaliumnitraatin ja sakkaroosin avulla. Kolloidien aiheuttamassa likaantumisessa keskeisessä asemassa ovat likaavien partikkelien ja prisman pinnan pintavaraukset, prosessinesteen ionivahvuus, pH, virtausolosuhteet, kolloidisen aineen viskoelastisuus sekä likaavan aineen ja pinnan väliset adheesio- ja koheesiovoimat sekä pintaenergia. Kiteytyvään prisman likaantumiseen vaikuttavat muun muassa lämpötila, pitoisuudet, virtausolosuhteet sekä itse likaava aine.

Pääsääntöisesti prisman likaantuminen voitiin tunnistaa joko optisesta kuvasta tai muista mittaustuloksista. Työssä käytettävä koejärjestely osoittautui hyväksi prisman likaannuttamistavaksi etenkin kiteytyvien aineiden sekä muutaman kolloidisen aineen kohdalla. Näitä likaannuttamistapoja tullaan tulevaisuudessa käyttämään tutkimuksissa prisman puhtaanapysymisen edistämiseksi.

Avainsanat: likaantuminen, prisma, kolloidi, kiteytyminen, refraktometri, sähköinen kaksoiskerros, agglomeroituminen, kerrostuminen

Author: Tanja Mäntyvaara

Title: The fouling of the refractometer prism

Date: 4.11.2011

Language: Finnish

Number of pages:7+80

Department of Electronics

Professorship: Bioadaptive technology

Code: S-113

Supervisor: Prof. Mervi Paulasto-Kröckel

Instructors: D.Sc. (Tech.) Ville Voipio, D.Sc. (Tech.) Markus Turunen

This thesis seeks to find a better understanding of how a prism of an optical measuring device, a refractometer, gets fouled. A refractometer measures the concentration of dissolved solids in a process liquid by determining the refractive index of the liquid in contact with the prism. Prism fouling deteriorates the reliability of the measurement.

One aim of this work was to do a literature review to recognize possible surface fouling mechanisms and factors contributing to the fouling. Experiments were performed to investigate the influence of fouling on the refractometer optical performance and measurement results and also to find repeatable fouling methods for laboratory use. The results from this work was used to find plausible ways to reduce prism fouling.

The most common prism fouling mechanisms are colloidal fouling and scaling (crystallization). The colloidal fouling mechanism was studied by using milks, cream, milk powder, quartz powders and carbon nanotubes. The scaling was, in turn, studied with potassium nitrate and sucrose.

Factors influencing colloidal fouling are surface charges of the fouling particles and the surface, an ionic strenght of the process liquid, pH, flow conditions, viscoelasticity of the colloidal substance, adhesion and cohesion forces between the fouling substance and the surface and also a surface energy. Factors influencing crystallization are among other things temperature, concentrations, flow conditions and also the fouling material itself.

As a result, the prism fouling could be recognized in most cases either from the refractometer optical image or other measurement results. The experimental setup proved to provide a practical way of producing repeatable scaling and colloidal fouling with certain colloids. In the future these methods will be used to carry out further research on prism fouling prevention.

Keywords: fouling, prism, colloid, crystallization, refractometer, electrical double layer, agglomeration, deposition

Esipuhe

Tämä diplomityö valmistui Vantaalla toimivan Janesko Oy:n toimeksiannosta. Työn tarjoamisesta sekä erinomaisesta ohjauksesta haluan kiittää tekniikan tohtori Ville Voipiota. Hänen tukensa sekä erinomaiset kommentit työstäni olivat erittäin arvokkaita.

Yliopistolta haluan kiittää erityisesti työni toista ohjaajaa tekniikan tohtori Markus Turusta. Sain häneltä paljon hienoja ideoita työni sisältöä ja rakennetta koskien.

Tahdon kiittää myös perhettäni heidän tuestaan ja kannustuksestaan koko opiskelurani aikana. Kiitos erityisesti isälleni, joka jakoi rautalangasta vääntää minulle muun muassa c-ohjelmoinnin saloja.

Otaniemi, 4.11.2011

Tanja Mäntyvaara

Sisältö

Tiivistelmä	ii
Tiivistelmä (englanniksi)	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
Symbolit ja lyhenteet	vii
1 Johdanto	1
2 Refraktometri	3
2.1 Ainepitoisuuden määrittäminen	3
2.2 Yleisimmät prosessit	4
3 Aikaisempi tutkimus	6
3.1 Lian muodostuminen	6
3.2 Koheesio, adheesio ja pintaenergia	7
3.3 Virtausdynamiikka	10
3.4 Kolloidisten aineiden likaantumismekanismit	11
3.4.1 Pintojen sähköiset ominaisuudet	12
3.4.2 Pintojen kolloidiset vuorovaikutukset nesteessä	13
3.4.3 Kolloidien hydrodynamiikka ja kuljetus	16
3.4.4 Ionivahvuuden ja pinnan varauksen vaikutus adsorptioon	20
3.5 Kiteytyminen likaantumismekanismina	21
3.5.1 Ytimen muodostuminen	21
3.5.2 Kiteen kasvu	22
3.5.3 Pirssoniitti	23
3.6 Mikrobiologisten epäpuhtauksien muodostuminen	24
3.7 Likaantumisen vähentäminen	24
4 Työn tarkoitus	27
5 Tutkimusaineisto ja -menetelmät	28
5.1 Koelaitteisto	28
5.1.1 Refraktometri	28
5.1.2 Pitoisuusmittauksen periaate	29
5.1.3 Koejärjestely	32
5.2 Tutkimuksessa käytettävät aineet	34
5.3 Tutkimusmenetelmät	35
5.4 Työn suorittaminen	37

6 Tulokset	41
6.1 Kvartsisuspensio	41
6.2 Hiilisuspensio	46
6.3 Maitotuotteet	46
6.3.1 Rasvaton maito, kevytmaito ja täysmaito	47
6.3.2 Kerma	47
6.3.3 Maitojauhe	50
6.4 Kaliumnitraatti	56
6.5 Sakkaroosi	62
6.6 Teipit	65
7 Tulosten tarkastelu	66
7.1 Kvartsisuspensio	66
7.2 Hiilisuspensio	66
7.3 Maitotuotteet	67
7.3.1 Rasvaton maito, kevytmaito ja täysmaito	67
7.3.2 Kerma	67
7.3.3 Maitojauhe	67
7.4 Kaliumnitraatti	68
7.5 Sakkaroosi	70
7.6 Teipit	71
7.7 Menetelmät prisman likaantumisen vähentämiseksi	71
8 Yhteenveto	73
Viitteet	77

Symbolit ja lyhenteet

Symbolit

n	taitekerroin
θ_i	valonsäteen tulokulma
θ_r	valonsäteen heijastuskulma
θ_t	valonsäteen taittumiskulma
θ_c	kokonaisheijastuksen rajakulma
n_n	tutkittavan nesteen taitekerroin
n_p	prismamateriaalin taitekerroin
c	valon nopeus tyhjiössä
v	valon nopeus tutkittavassa aineessa
W_t	irrotustyö
γ_A	likaavan aineen pintaenergia
γ_B	kiinteän pinnan pintaenergia
S	likaavan aineen kontaktipinta-ala
S_A	repeämäpinnan pinta-ala
L	virtausta luonnehtiva pituus
v_s	virtauksen nopeus
ρ	virtauksen väliaineen tiheys
μ	virtauksen väliaineen viskositeetti
T_g	lasiutumislämpötila
x	kokonaisheijastuksen rajakulman paikka
f	linssin polttoväli

Lyhenteet

Re	Reynoldsin luku
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
TTA	Total Titrable Alkali
CCD	Charge-Coupled Device
QF	Quality Factor
Bx	Brix

1 Johdanto

Pintojen likaantuminen aiheuttaa usein ongelmia prosessiteollisuuden laitteissa. Likaantuminen voi häiritä itse valmistusprosessia esimerkiksi heikentämällä tuotteen laatua tai aiheuttamalla tuotevirheitä. Hallitsematon likaantuminen aiheuttaa myös runsaasti kustannuksia lisääntyneenä puhdistustarpeena ja puhdistuskemikaalien käyttö rasittaa ympäristöä. Tässä työssä tutkitaan optisen mittalaitteen, refraktometrin, prisman likaantumista. Refraktometriä käytetään teollisuudessa prosessinseurantalaitteena. Refraktometri mittaa prosessinesteen liuenneiden aineiden pitoisuutta määrittämällä prismaan kontaktissa olevan nesteen taitekerrointa. Prisman pinnalle mahdollisesti kerrostuvat epäpuhtaudet vaikuttavat yleensä mittaustuloksiin. Prisman likaantuminen näkyy tapauksesta riippuen mittaasepävarmuuden ja kohinan kasvamisena. Ääritapauksessa mittausta voi loppua kokonaan tai mittaustulos saattaa olla riippumaton mitattavasta aineesta.

Kokemuksesta tiedetään, että likaantumista on monen tyyppistä. Käytännössä likaantuminen ei ole yksittäinen prosessi, vaan kussakin tapauksessa likaantuminen on monitahoinen tapahtuma, johon vaikuttavat muun muassa prosessiympäristö, laiteratkaisut sekä pinnat ja niiden ominaisuudet. Likaantuminen voi olla seurausta epäorgaanisen tai orgaanisen aineen, biologisen aineen tai näiden yhdistelmän tarttumisesta pinnalle.

Refraktometrin prisman likaantuminen on ongelma, jota on havaittu yleisesti, mutta siitä on vähän kvantitatiivista tietoa. Varsinainen likaantumistapahtuma riippuu etenkin mitattavasta aineesta, prosessissa vallitsevista olosuhteista ja virtauksesta. Myös laitteen muotoilu vaikuttaa virtaukseen ja siten likaantumiseen. Näitä tekijöitä ei kuitenkaan tunneta tarkasti, kuten ei myöskään sitä, miten likaantuminen pinnalla tapahtuu.

Tämän työn tavoitteena on selittää mahdollisia pintojen likaantumismekanismeja sekä likaantumiseen vaikuttavia tekijöitä kirjallisuusselvityksen perusteella. Kirjallisuusselvityksessä pyritään lisäksi selvittämään, mitä keinoja kiinteiden pintojen puhtaanapitämiseksi on olemassa. Työn tavoitteena on kokeiden avulla selvittää eri aineiden aiheuttaman likaantumisen vaikutusta refraktometrin optiseen suorituskykyyn ja muihin mittaustuloksiin sekä löytää laboratorio-oloissa toistettavia tapoja tuottaa likaantumista. Toistettavuus on olennainen kysymys erilaisten likaantumiseen vaikuttavien tekijöiden tutkimisessa. Kirjallisuusselvityksen ja kokeista saatavien tulosten avulla pyritään tekemään johtopäätöksiä siitä, miten prisman likaantumista voidaan estää tai ainakin vähentää.

Työssä kerrotaan ensin refraktometrin toimintaperiaatteesta ja prosesseista, joissa sitä käytetään. Tämän jälkeen kappaleessa kolme perehdytään aikaisempiin tuloksiin, joita on tehty kiinteiden pintojen likaantumisesta etenkin nesteympäristöissä. Kappaleessa käsitellään virtausdynamiikan sekä koheesion ja adheesion vaikutusta likaantumiseen, kolloidisten ja kiteytyvien aineiden aiheuttamaa likaantumista sekä biologisten aineiden aiheuttamaa likaantumista. Kappaleen kolme lopussa esitellään menetelmiä, joilla pintojen likaantumista voi vähentää. Kappaleessa neljä selvitetään työn tarkoitusta. Kappaleessa viisi kerrotaan kokeellisessa osuudessa käytettävät tutkimusaineistot- ja menetelmät. Kokeista saatavat tulokset esitetään kappaleen

leessa kuusi. Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset on esitetty kappaleessa seitsemän. Seitsemännessä kappaleessa pohditaan myös sitä, miten prisman pinnan likaantumista voitaisiin vähentää. Kappaleessa kahdeksan esitetään työn yhteenveto, jossa kerrataan koko työn kulku lähtökohdista saatuihin tuloksiin.

2 Refraktometri

Refraktometri on laite, jolla voidaan mitata ainepitoisuuksia liuksissa. Refraktometriassa ainepitoisuuden määrittäminen perustuu aineen taitekertoimen mittaamiseen. Tämä tehdään useimmiten tarkastelemalla valon käyttäytymistä mittausprisman ja mitattavan aineen rajapinnalla.

Refraktometrejä käytetään monissa sovelluksissa. Teollisuuden prosessimittaukset muodostavat yhden merkittävän käyttökohteen. Kaikkiaan teollisuussovelluksia on satoja.

2.1 Ainepitoisuuden määrittäminen

Refraktometri määrittää nesteen ainepitoisuuden mittaamalla valon etenemisnopeutta nesteessä. Käytännössä valon etenemisnopeus ilmaistaan taitekertoimenä, joka on

$$n = \frac{c}{v}, \quad (1)$$

jossa c on valon etenemisnopeus tyhjiössä ja v on valon etenemisnopeus tutkittavassa väliaineessa.

Kun valo kulkee väliaineesta toiseen, väliaineiden rajapinnalla voi tapahtua valon heijastumista sekä taittumista. Kuvassa 1 tuleva valonsäde IO osuu kahden väliaineen rajapintaan. Väliaineiden taitekertoimet ovat n_1 ja n_2 . Osa tulevasta valonsäteestä heijastuu säteenä OD ja osa taittuu säteenä OC. Tulevan, heijastuvan ja taittuvan säteen muodostamat kulmat rajapinnan normaaliin nähden ovat vastaavasti θ_i , θ_r ja θ_t . Näiden kulmien väliset suhteet voidaan esittää heijastumislain

$$\theta_i = \theta_r \quad (2)$$

ja Snellin lain

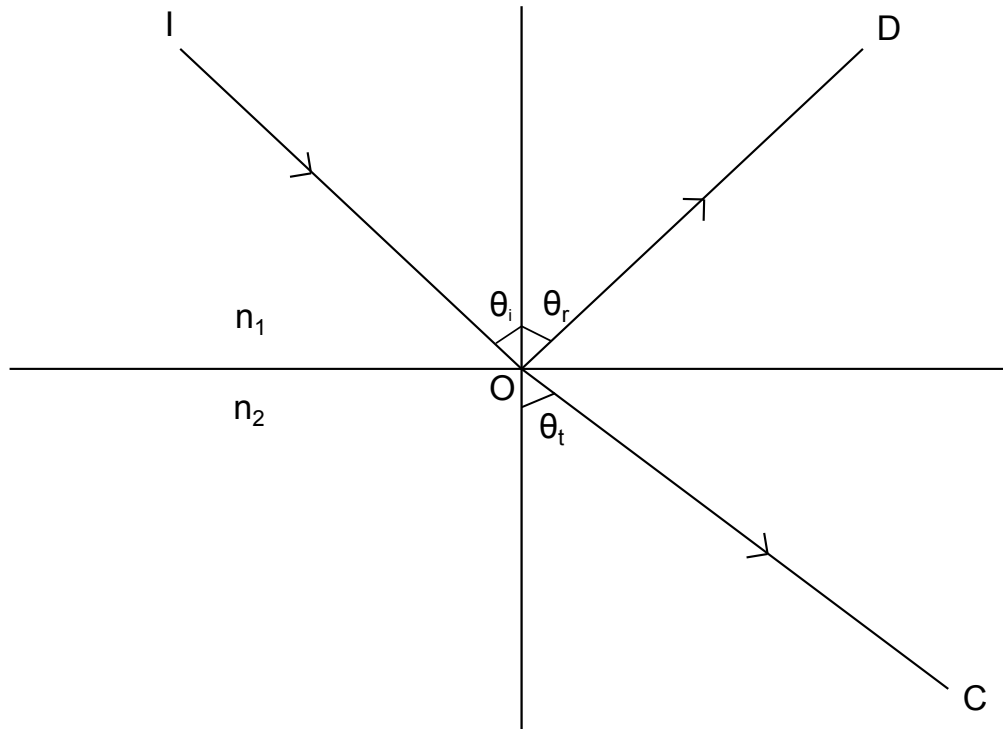
$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_t} = \frac{n_2}{n_1} \quad (3)$$

avulla.

Valon taitekerroin nestepinnassa on riippuvainen nesteeseen liuenneiden aineiden pitoisuuksista. Taitekerroin saadaan mittaamalla valon kokonaisheijastuksen rajakulma refraktometrin prisman ja nesteen rajapinnassa. Kokonaisheijastuksen rajakulma θ_c on Snellin lain mukaisesti (kun taittuneen säteen kulma $\theta_t = 90^\circ$):

$$\sin \theta_c = \frac{n_n}{n_p}, \quad (4)$$

jossa n_n on tutkittavan nesteen taitekerroin ja n_p on prismamateriaalin taitekerroin. Mikäli säde saapuu rajakulmaa loivemmassa kulmassa ($\theta_i > \theta_c$), niin yhtälöllä 4 ei ole reaalisia ratkaisuja, jolloin valoa ei pääse rajapinnan läpi. Tällöin kyseessä on kokonaisheijastuminen, jossa kaikki rajapinnalle tuleva valo heijastuu. Koska prismamateriaalin taitekerroin tunnetaan, rajakulmasta voidaan laskea mitattavan aineen taitekerroin, mikäli se on alempi kuin prismamateriaalin taitekerroin ($n_p > n_n$).



Kuva 1: Valon heijastuminen ja taittuminen kahden aineen rajapinnalla.

2.2 Yleisimmät prosessit

Elintarviketeollisuudessa refraktometrejä käytetään esimerkiksi alkoholin tislauksessa, viinin ja oluen valmistuksessa, mehujen ja muiden virvoitusjuomien valmistuksessa, kahvin ja teen valmistuksessa sekä maitotuotteiden valmistuksessa. Maitotuotteiden valmistuksessa refraktometrejä käytetään heraproteiinin erotusprosesseissa sekä maidon haihdutuksessa ja suihkukuivauksessa. Sellu- ja paperiteollisuudessa refraktometrejä käytetään etenkin sulfittiselluprosesseissa ja ruskean paperin (engl. *kraft*) selluprosesseissa eli sulfaattiselluprosesseissa ruskean massan pesussa, höyrystämisessä, talteenotossa ja kaustisoinnissa. Tyypillisiä refraktometrin sovelluskohteita on esitetty tarkemmin taulukossa 1.

Taulukko 1: Refraktometrin sovelluskohteita eri prosessiteollisuuden aloilla.

Teollisuudenhaara	Sovellukset
Sokeri- ja makeutusaineeteollisuus	<p>Sokerijuurikasprosessit: uutto, haihdutus, kiteytys</p> <p>Ruokosokeriprosessit: raffinointi (eli raakasokerikiteiden esipuhdistus), vaalentaminen, haihdutus, kiteytys, talteenotto</p> <p>Tärkkelysprosessit: haihdutus, kiteytys, kromatografinen erottelu</p> <p>Sitruunahappoproessit</p>
Elintarvike- ja juomateollisuus	<p>Alkoholin tislausprosessit</p> <p>Viiniproessit: viinirypäleiden käsittely</p> <p>Oluen valmistusprosessit</p> <p>Mehu- ja virvoitusjuomaproessit: mehun haihdutus ja sekoitus</p> <p>Maitotuoteprosessit: heraproteiinin erotus, maidon haihdutus</p> <p>Kahvi- ja tee-prosessit</p> <p>Kananmunaproessit</p> <p>Hillonvalmistusprosessit</p>
Sellu- ja paperiteollisuus	<p>Ruskean pahvin selluproessit: pesu, haihdutus, talteenotto, kaustisointi</p> <p>Sulfiittiselluproessit</p>
Kemikaaliteollisuus	<p>Polymeeri- ja muoviproessit: styreenin valmistus, polykarbonaatti-synteesi, polyetyleni-tereftalaatin valmistus</p> <p>Lannoite- ja räjähdysaineproessit: ammoniumnitraatin valmistus, nitroglyseriinin valmistus, urean valmistus, typpihapon valmistus</p> <p>Kuitu- ja tekstiiliproessit: kuitujen valmistus (selluloosa-asetaattikuitu), polyamidikuitu, elastaani</p>
Puolijohdeteollisuus	<p>Puolijohteiden märkäprosessit: piin kaliumhydroksidietsaus, piikiekkojen pesu</p>
Lääke- ja biokemiateollisuus	<p>Farmaseuttiset prosessit: vitamiini B2 -vitamiinin valmistus, aspiriinin kiteytys</p> <p>Biokemian prosessit: mononatriumglutamaatin kiteytys</p>
Metalliteollisuus	<p>Metallin työstöprosessit</p> <p>Metallinlouhinta ja -jalostus</p>
Öljynjalostus-, petrokemia- ja biojalostusteollisuus	<p>Öljynjalostusprosessit: aromaattisen sisällön mittaukset, alkylointi rikkihapolla ja fluorivetyhapolla</p> <p>Maakaasun käsittely: glykolin dehydraatio, amiinikaasun käsittely (rikkivedyn ja hiilihapon poisto)</p> <p>Bioetanoliproessit: keitto, fermentaatio, puhdistus</p> <p>Biodiesel-prosessit: biodiesel glyserolin jalostus</p>

3 Aikaisempi tutkimus

Saatavilla olevan tutkimustiedon perusteella pintojen likaantumiseen vaikuttavat etenkin prosessin virtausolosuhteet, lämpötila, pitoisuudet sekä pinnan ja likaavan aineen väliset adheesiovoimat ja likaavan aineen koheesiovoimat. Adheesio- ja koheesiovoimiin liittyy myös pintaenergia, jonka avulla voidaan ennustaa, tarttuuko epäpuhtaus pintaan vai ei.

Prosessiolosuhteissa merkittävimmät pintoja likaavat aineet ovat kolloidisia tai kiteytyviä aineita. Myös mikrobiologisia epäpuhtauksia saattaa esiintyä, mutta ne ovat harvinaisempia refraktometrisovelluksissa. Kolloidisten aineiden aiheuttamassa likaantumisessa keskeisessä asemassa ovat niiden agglomeroituminen epätasapainotilassa sekä tasapainotilassa kerrostuminen suoraan pintaan. Kiteytyvät epäpuhtaudet syntyvät usein lämpötilagradientin vaikutuksesta.

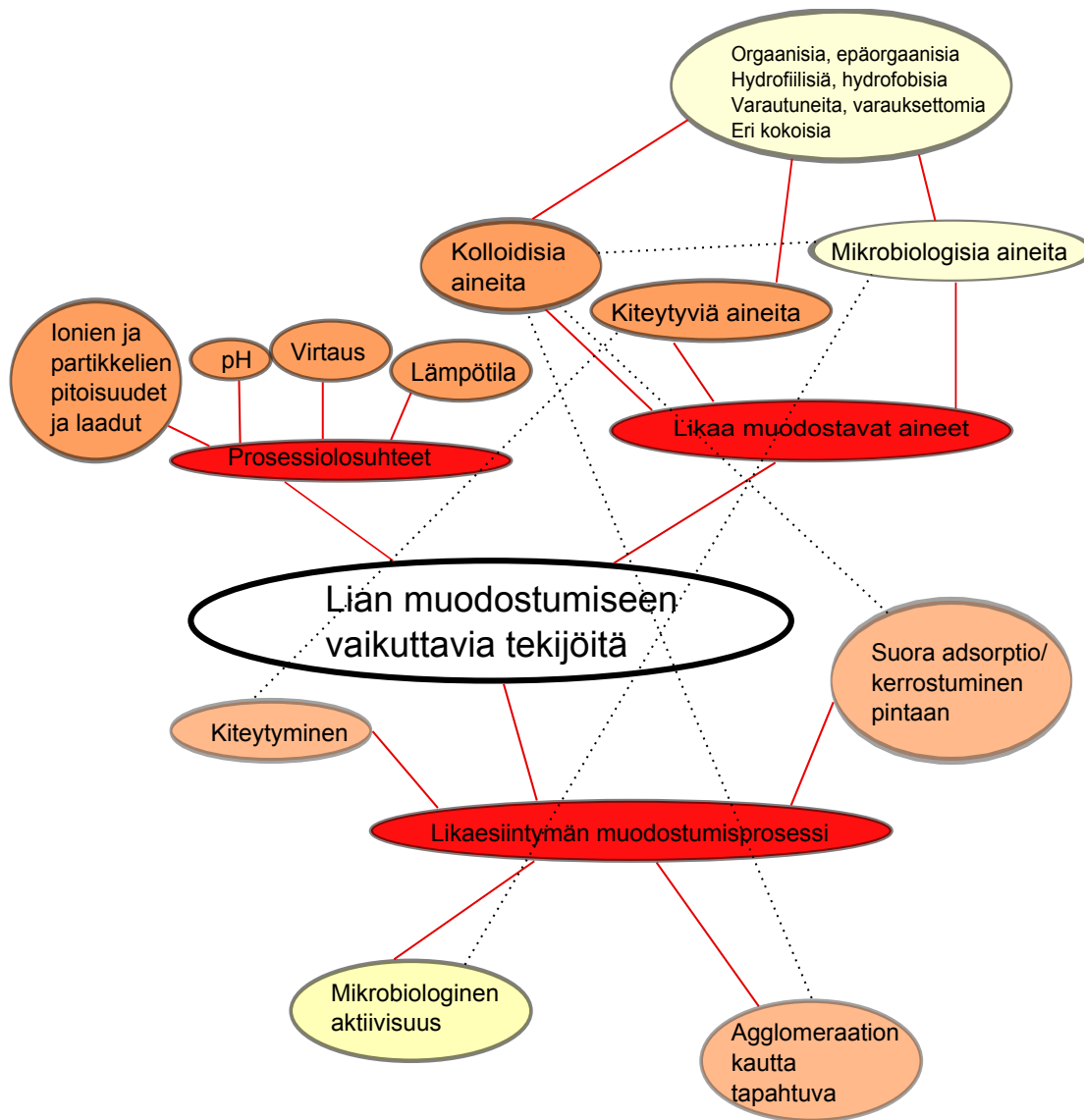
3.1 Lian muodostuminen

Lian muodostuminen kiinteälle pinnalle on hyvin monimutkainen tapahtuma. Lian muodostumiseen vaikuttavat etenkin prosessiolosuhteet, likaa muodostavat aineet sekä itse lian muodostumisprosessi. [1] Kuvassa 2 on havainnollistettu lian muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä ja niiden yhteyksiä. Näistä tekijöistä kerrotaan tarkemmin työn myöhemmissä vaiheissa.

Myös prosessin ulkoiset seikat voivat vaikuttaa lian muodostumiseen. Kun prosessipintoja huuhdellaan ja puhdistetaan, likaesiintymät altistuvat mekaanisessa puhdistuksessa syntyville voimille. Hydrodynaamisten ja mekaanisten voimien vaikutus likaesiintymiin riippuu pinnan morfologiasta sekä esiintymien mekaanisesta pehmeydestä tai kovuudesta (viskoelastisuus, katso luku 3.4.3). [2] Hydrodynaamisilla voimilla tarkoitetaan virtausdynamiikan voimia, jotka koskevat nesteiden liikettä.

Lian muodostuminen voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen (kuva 3). Ensimmäisessä vaiheessa likaa muodostavat aineet tulevat kontaktiin pinnan kanssa. Toisessa vaiheessa osa näistä aineista irtoaa mekaanisten ja hydrodynaamisten voimien ansiosta, kun taas osa tarttuu pintaan lujasti, mutta eivät silti kykene keräämään lisää epäpuhtauksia. Jos osa hyvin kiinnittyneistä likaavista aineista kuitenkin pysyy keräämään lisää epäpuhtauksia, lian muodostuminen on edennyt kolmanteen vaiheeseen. Epäpuhtaudet, jotka aiheuttavat ongelmia laitteen toiminnassa ovat niitä, jotka ovat selviytyneet näistä kaikista vaiheista. Yleensä epäpuhtaudet ovat usean aineen yhdistelmiä, mutta usein niistä voidaan tunnistaa yksi tai kaksi ainetta, jotka aloittavat likaantumisprosessin. [2]

Likakerros on lähes aina sähköinen eriste, jolloin sen paksuuden tulee olla aallonpituuteen nähden merkittävä, ennen kuin se vaikuttaa mittauksiin. Refraktometriassa yleisimmin käytetty aallonpituus on 589 nm ja molekyylikerroksen paksuus on noin 0,1–0,4 nm, jolloin optisesti merkittävä likaantuminen vaatii kymmenien tai satojen molekyylikerrosten paksuisen likakerroksen.



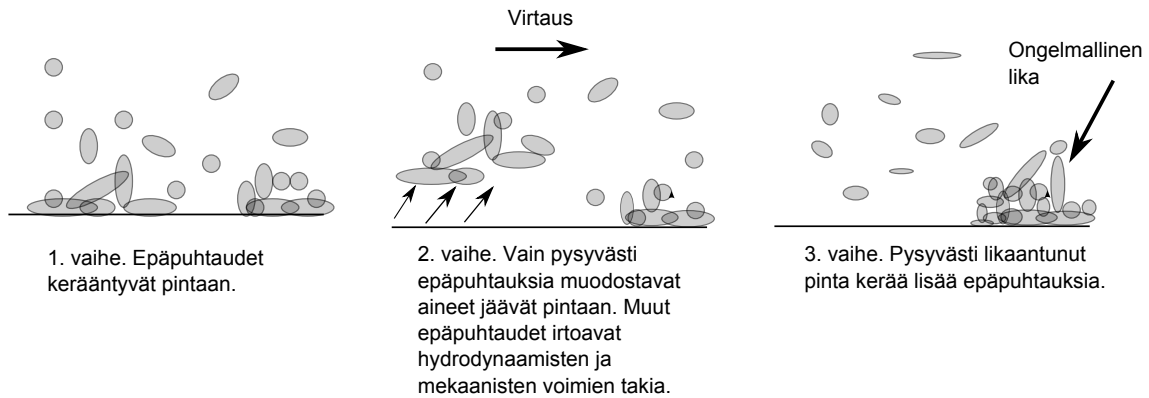
Kuva 2: Lian muodostumiseen kiinteälle pinnalle vaikuttavia tekijöitä ja niiden välisiä yhteyksiä.

3.2 Koheesio, adheesio ja pintaenergia

Yleisesti tiedetään, että jonkin kiinteän pinnan ja aineen kohdatessa avaintekijä, joka määrittelee, tarttuuko aine pintaan, on kahden voiman välinen tasapaino. Nämä voimat ovat likaavan aineen koheesiviset voimat sekä poikittaisrajapintavoimat, eli adheesivoimat, pinnan ja aineen välillä. Koheesio- ja adheesiotermiin liittyy myös käsite pintaenergia. [3]

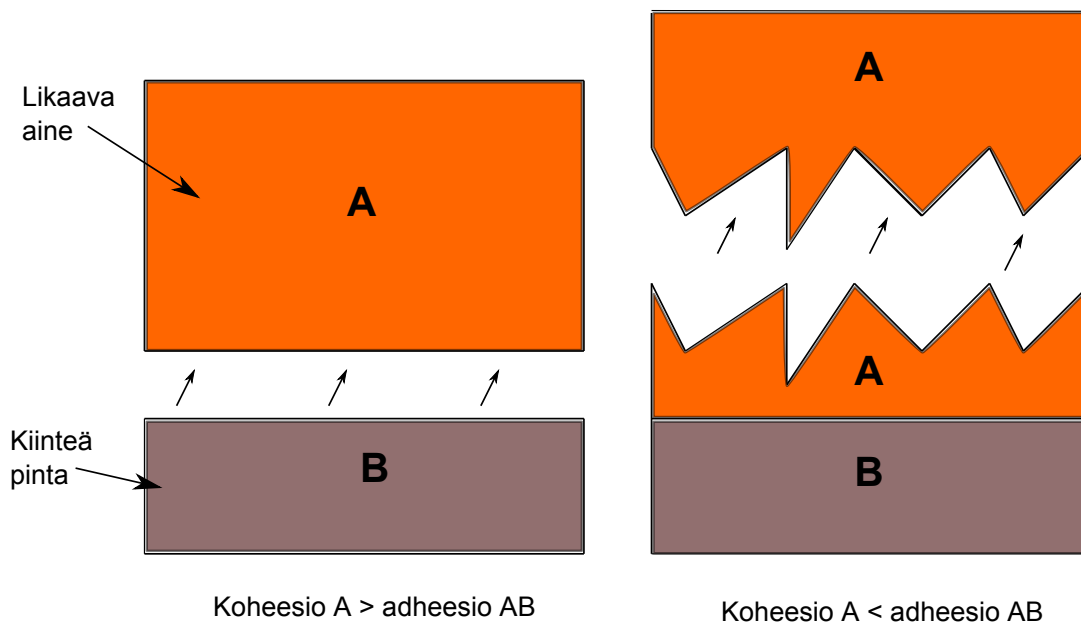
Koheesiolla tarkoitetaan aineen rakenneyksiköiden välisiä vetovoimia. Kun aineella on suuri koheesio, se on sitoutunut sisäisesti vahvasti. Tällöin aineen partikkelit pysyvät hyvin kiinni toisissaan ja aine pysyy koossa. Adheesiolla puolestaan tarkoitetaan kahden eri aineen välistä vetovoimaa. [3]

Kun likaava aine tulee kontaktiin kiinteän pinnan kanssa, likaan kohdistuu jo



Kuva 3: Ongelmallisen lian muodostuminen pintaan.

aiemmin mainittuja hydrodynaamisia ja mekaanisia voimia, jotka pyrkivät irrottamaan lian pinnalta. Mikäli nämä voimat ovat riittävän suuria, likaava aine joko irtoaa kiinteän pinnan ja likaavan aineen rajapinnalta tai repeää (kuva 4). Jos likaavan aineen koheesio on vahvempi kuin sen ja pinnan välinen adheesio, lian irtoaminen tapahtuu rajapinnasta. Mikäli likaavan aineen ja pinnan välinen adheesio on suurempi, likakerros repeää ja osa liasta jää pintaan kiinni. [3]



Kuva 4: Virtaus ja mekaaniset voimat pyrkivät irrottamaan kiinteään pintaan tarttuneen lian. Kun likaavan aineen koheesio on suurempi kuin kiinteän pinnan ja aineen välinen adheesio, lika irtoaa rajapinnasta. Jos likaavan aineen koheesio on pienempi kuin pinnan ja aineen välinen adheesio, osa liasta jää pintaan kiinni.

Likaavan aineen ja pinnan erottamiseen tarvittava työ W_t riippuu kontaktipinta-

alasta (S) ja aineiden pintaenergiasta (γ). [3] Pintaenergiaa, tai pinnan vapaata energiaa, voidaan luonnehtia pinnan vetovoimana. Pintaenergia on mitta rajapinnoilla vaikuttaville energioille ja pintajännitysvoimille. Pintaenergia pohjautuu van der Waalsin dispersiovoimiin (katso 3.4.2).

Termiä pintaenergia käytetään kiinteiden aineiden yhteydessä, laajemmin voidaan puhua pintajännityksestä. Pintajännitys yleisesti johtuu molekyylien välisistä vetovoimista. Aineen sisällä yksittäiseen molekyyliin kohdistuvat yhtä suuret voimat joka suunnalta. Aineen pinnalla olevilta molekyyleiltä puuttuu kuitenkin pinnan yläpuolinen vetovoima, jolloin pintamolekyylit pyrkivät aineen bulkkiin. Pinta-molekyylien pyrkiessä aineen bulkkiin syntyy aineen pinnalle tiheämpi kerros. Tällöin myös rajapinnan pinta-ala pyrkii pienenemään. Esimerkiksi nestepisara pyrkii minimoimaan pinta-alansa, jolloin pisarasta tulee pallomainen. [4]

Kiinteässä aineessa sisäinen kitka kuitenkin estää molekyylien ryhmittymisen uudelleen pinta-alan minimoimiseksi. Näin kiinteät aineet säilyttävät muotonsa, eivätkä ne pysty hakeutumaan pinta-alaltaan pienimpään muotoonsa. Kiinteän aineen pintaenergia ilmenee käytännössä siinä, kuinka aineen pinta vaikuttaa sen kanssa kosketukseen joutuvan nestemäisen aineen kanssa. Tällöin kiinteän aineen kontaktipintaenergia on se työ, jonka aineen pinta tekee kasvattaessaan nestemäisen aineen pisaran pinta-alaa. [5]

Pintaenergian yksikkö on N/m. Joskus käytetään myös cgm-järjestelmän yksikköä dyne/cm. Tällöin N/m = 105 dyne/cm. [5]

Kun lian irtoaminen kiinteästä pinnasta tapahtuu rajapinnasta, lian irrottamiseksi tarvittava työ on:

$$W_t = \gamma_A \cdot S + \gamma_B \cdot S = (\gamma_A + \gamma_B)S, \quad (5)$$

jossa S on likaavan aineen kontaktipinta-ala, γ_A likaavan aineen pintaenergia ja γ_B on kiinteän pinnan pintaenergia. Jos likakerros repeää, tarvittava irrotustyö on:

$$W_t = \gamma_A \cdot S_A + \gamma_A \cdot S_A = 2\gamma_A S_A, \quad (6)$$

jossa S_A on muodostuneen repeämäpinnan pinta-ala. [3]

Näistä vaihtoehdoista toteutuu se, joka vaatii vähemmän energiaa [3]. Tästä saadaan pinnan puhtaanapysymisehto:

$$2\gamma_A S_A > (\gamma_A + \gamma_B)S \quad (7)$$

Repeämäpinnan pinta-ala ei välttämättä ole sama kuin kontaktipinnan pinta-ala, mutta mikäli kiinteä pinta on sileä:

$$S_A \geq S \quad (8)$$

Tällöin pinta pysyy puhtaana ainakin, jos:

$$2\gamma_A > \gamma_A + \gamma_B \quad (9)$$

eli:

$$\gamma_A > \gamma_B \quad (10)$$

Näin ollen on toivottavaa, että kiinteällä pinnalla on mahdollisimman matala pintaenergia (γ_B). Kun likaavan aineen pintaenergia on suurempi kuin kiinteän pinnan pintaenergia, likaava aine ei kostuta kiinteää pintaa. Toisin sanoen likaava aine ei leviä kiinteälle pinnalle, mikä on hyödyllistä pinnan puhtaana pysymisen kannalta. Yleisesti tiedetään, että esimerkiksi lasin pintaenergia on suuri, ruostumattoman teräksen suhteellisen matala ja polymeeristen materiaalien hyvin matala. [3] Useimpien oksidien pintaenergiat ovat suuria [6].

3.3 Virtausdynamiikka

Kun neste liikkuu kiinteän pinnan suuntaisesti, siihen kohdistuu pinnan suuntainen leikkausjännitys, joka hidastaa hiukkasten liikettä toistensa suhteen. Suuretta, joka on verrannollinen liikettä vastustavan voiman suuruuteen, nimitetään nesteen sisäiseksi kitkaksi eli viskositeetiksi. Nesteen nopeus aivan kiinteän pinnan läheisyydessä on siis nolla suhteessa pintaan (niin sanottu no-slip-ehto), mutta jollain korkeudella rajapinnasta virtausnopeus vastaa nesteen nopeutta. Näiden kahden pisteen välistä aluetta kutsutaan rajakerrokseksi. [7]

Reynoldsin luku on dimensioton suhdeluku, joka saadaan jakamalla nesteosaseen vaikuttava inertiaivoima osasen muodonmuutosta vastustavilla voimilla (viskoosit voimat). Reynoldsin luku määritellään yhtälöllä

$$Re = \frac{Lv_s\rho}{\mu}. \quad (11)$$

jossa L on virtausta luonnehtiva pituus, v_s on virtauksen nopeus, ρ on virtauksen väliaineen tiheys ja μ on virtauksen väliaineen viskositeetti. Jos Reynoldsin luku on pieni (< 2000), ovat osasen muodonmuutosta vastustavat voimat merkittäviä. Tällöin virtaus on laminaarinen, eli se pysyy niin sanotusti paremmin koossa. Jos Reynoldsin luku on suuri (> 4000), virtauksen sanotaan olevan turbulентtinen. Tällöin sisäisen kitkan eli viskositeetin vaikutus virtauksessa on pieni, eivätkä nesteosasten liikeradat ole yhdensuuntaisia. [7]

Virtausnopeuden kasvaessa tarpeeksi suureksi virtaus muuttuu turbulентtiseksi. Jotta refraktometrin prisma pysyisi puhtaana, on virtausolosuhteiden oltava optimaaliset. Virtausnopeuden on oltava tarpeeksi suuri, jotta nesteessä olevat partikkelit eivät keräänty prisman pinnalle, vaan pysyvät virtauksessa mukana. Refraktometrisovelluksissa virtausnopeus on yleensä välillä 0–10 m/s. Turbulenttinen virtaus on prosessinesteen sekoittumisen kannalta hyvä asia, mutta ei välttämättä prisma puhtaana pysymisen kannalta. Prosessiputkissa kulkeva virtaus on kuitenkin aina jossain määrin turbulентtista, sillä esimerkiksi pumppaus ja putken mutkat aiheuttavat virtaukseen turbullensia. Huomionarvoista on, että vaikka prosessinesteen virtaus on turbulентtista, voi yksittäistä suspensoitunutta partikkelia ympäröivä paikallinen virtauskenttä olla kuitenkin laminaarinen [8].

Turbulenttisessa virtauksessa nesteen viskositeetti on hyvin pieni, mutta viskoosiset ominaisuudet tulevat merkitseviksi lähellä putkien pintoja, joissa virtausnopeus hidastuu. Prosessiputkissa on usein kohtia, jotka ovat paljon puhtaampia, kuin muut putkiston osat. Esimerkiksi putken mutkakohdissa puhtaita pintoja ovat

yleensä mutkan ulkokaaret ja epäpuhtauksia kasaantuu eniten mutkan sisäkaarteeseen. Sisäkaarten likaantuminen johtuu rajakerroksen erottumisesta, jossa rajakerros jakautuu kahteen osaan [7]. Tällöin epäpuhtaudet kerääntyvät alkuperäisen rajakerroksen alle muodostuvaan kerrokseen, jota virtaus ei pysty pyyhkimään. Rajakerroksen erottuminen tapahtuu, kun alkuperäinen rajakerros lähimpänä seinämää irtoaa seinämästä mutkan takia. Tässä pisteessä painegradientti on nolla. Tällöin rajakerros paksunee äkillisesti ja sen alle muodostuu käänteinen virtaus (”akanvirta”), johon epäpuhtaudet helposti kasautuvat. [7]

Refraktometrin prisma on pyritty asentamaan siten, että se on samassa tasossa putkiston muun pinnan kanssa, jolloin virtauksen käytännössä tulisi pyyhkiä hyvin prisman pintaa, eikä rajakerroksen erottumisesta syntyvää likaantumista tulisi tapahtua. Käytännössä tämä on kuitenkin kiinni siitä, minkälaiset virtausolosuhteet asennuspaikassa vallitsevat.

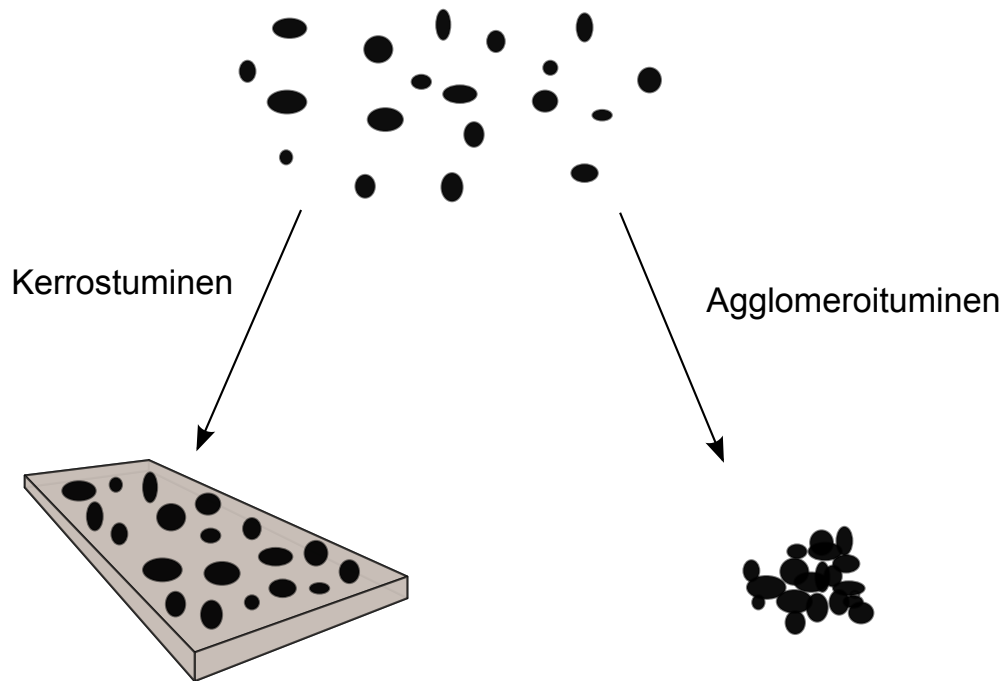
3.4 Kolloidisten aineiden likaantumismekanismit

Prosessinesteet ovat hyvin usein kolloidisia systeemejä. Yksinkertaisen määritelmän antaminen kolloideille on vaikeaa, mutta yleisesti kolloidiksi, tai kolloidiseksi aineeksi kutsutaan nestettä, jossa on dispergoituneena kooltaan muutaman nanometrin ja mikrometrin välillä olevia partikkeleita. Kolloidinen liuos koostuu siis kahdesta eri faasista: dispergoituneesta faasista ja jatkuvasta faasista. Dispergoitunut faasi sisältää partikkeleita, jotka ovat jakautuneet tasaisesti jatkuvaan faasiin. Prosessinesteiden tapauksessa kolloidit käsitetään nesteinä, joiden sisältämät partikkelit ovat kiinteää ainetta. Tällöin dispersiota kutsutaan myös suspensioksi. [9] Prosessinesteet sisältävät usein epäorgaanisia, orgaanisia tai biologisia kolloidisia aineita, jotka aiheuttavat pintojen likaantumista [10].

Kolloidien aiheuttamassa pintojen likaantumisessa keskeisessä asemassa ovat kolloidipartikkelien agglomeroituminen keskenään sekä kerrostuminen (engl. *deposition*) pinnoille. Agglomeroitumiseksi kutsutaan prosessia, jossa partikkelit törmäilevät keskenään, takertuvat yhteen ja näin muodostavat uusia, suurempia hiukkasia. Agglomeroitumisen seurauksena hiukkasten lukumäärä tilavuusyksikössä laskee, mutta kokonaismassa pysyy samana. Agglomeroitumisen lisäksi myös termejä koaguloituminen ja aggregoituminen käytetään joskus. [8] Partikkelien kerrostumista pinnoille voidaan kuvata myös termillä adsorptio. Kuvassa 5 on selvennetty partikkelien agglomeroitumisen ja pinnalle kerrostumisen eroa.

Kolloidipartikkelien käyttäytymisessä erittäin tärkeässä osassa on niiden kolloidinen tasapaino, joka määrittelee, pysyvätkö partikkelit dispergoituneessa tilassa vai muodostavatko agglomeraatteja. Agglomeroituminen voidaan jakaa kuljetus- ja kiinnittymisvaiheeseen. Kuljetusvaiheessa partikkelien on liikuttava niin, että partikkelien välistä törmäilyä voi tapahtua. Tällaisia kuljetusmekanismeja ovat Brownin diffuusio, nesteen liike eli konvektio tai painovoimasta johtuva sedimentaatio. Kiinnittymisvaiheessa kolloidisten partikkelien välisten vuorovaikutusten on oltava niin vahvoja, että partikkelit kiinnittyvät pysyvästi toisiinsa. [8]

Kuljetus- ja kiinnittymisprosessit voidaan erottaa toisistaan, sillä kiinnittymisprosessin kolloidiset vuorovaikutukset ovat hyvin lyhyen kantamia voimia (yleensä



Kuva 5: Partikkelien agglomeroituminen ja kerrostuminen pinnalle.

paljon lyhyempiä kuin partikkelien koot), jolloin partikkelien on tultava lähelle toisiinsa. Kolloidiset vuorovaikutukset ovat joko attraktiivisia tai repulsiivisia, ja ne ovat suuressa määrin riippuvaisia vuorovaikuttavista pinnoista sekä liuoksen kemiasta. Kuljetusprosessissa vaikuttavien voimien on tuotava partikkelit yhteen myös pitkien matkojen päästä, jolloin kolloidiset vuorovaikutukset eivät ole enää vaikuttamassa. [8]

Kolloidipartikkelien kerrostumisessa kiinteille pinnoille voidaan myös erottaa kuljetus- ja kiinnittymisvaiheet. Kerrostumisella on useita samoja ominaisuuksia kuin agglomeroitumisella. Kerrostumisen tärkeä ominaisuus on se, että kolloidisesti tasapainossa olevat partikkelit voivat helposti kerrostua vastakkaismerkkisesti varautuneelle kiinteälle pinnalle. Partikkelit voivat myös kiinnittyä pinnalle jo aiemmin kiinnittyneisiin partikkeleihin ja näin kasvattaa epäpuhtauskalvon paksuutta, jolloin kyseessä on siis agglomeraatio. Tämä riippuu paljon partikkeli-partikkeli vuorovaikutuksista ja voi tapahtua vain silloin, kun partikkelit ovat kolloidisesti epätasapainossa. [8]

3.4.1 Pintojen sähköiset ominaisuudet

Sähköisillä vuorovaikutuksilla kolloidipartikkelien välillä on suuri vaikutus partikkelien tasapainoon, agglomeroitumiseen ja kerrostumiseen pinnoille etenkin nestesysteemeissä. [8]

Usein partikkeleilla tai kolloideilla on vedessä pintavaraus. Pintavaraus voi syntyä monien mekanismien kautta, kuten pintaryhmän (esim. $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$) ionisaation avulla tai ionien adsorpoituessa pinnalle, jolloin pinnan ionit korvautu-

vat liuksen epäpuhtausioneilla (esim. oksidit, mineraalit). Kolloidisessa systeemissä kaikki kyseisen systeemin kolloidiset partikkelit ovat varautuneet samanmerkkisesti (yleensä negatiivisesti). [9, 10]

Sähköisesti varautununeen kolloidipartikkelin pinta vetää puoleensa ioneja, jotka ovat vastakkaismerkkisesti varautuneita. Nämä vastaionit muodostavat partikkelin pinnalle liikkumattoman ionikerroksen, Sternin kerroksen, sekä liikkuvan ionikerroksen, jota kutsutaan diffuusikerrokseksi (kuva 6). Nämä kaksi ionikerrosta muodostavat partikkelin ympärille sähköisen kaksoiskerroksen, jota ympäröi neutraaltilassa oleva nesteliuos. Sähköinen kaksoiskerros kuvaa sähköisen potentiaalimuuhtumista partikkelin pinnan läheisyydessä, ja sillä on merkittävä vaikutus partikkelin pinnan ja liuottimen välisiin ominaisuuksiin. [11] Sähköisen kaksoiskerroksen vuorovaikutukset määrittelevät tyypillisesti kolloidien agglomeraatio- ja kerrostumismekanismit [12].

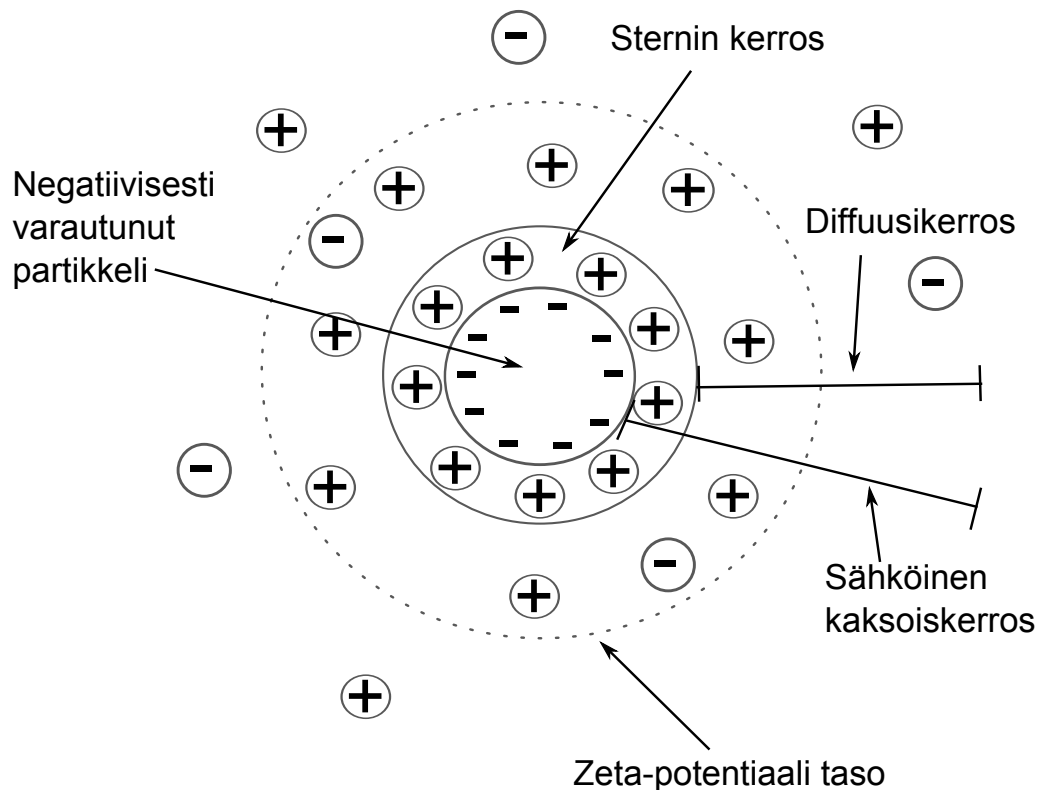
Kolloidisen dispersion varaustilalla tarkoitetaan partikkelien sähköisten varausten merkkiä ja suuruutta eli ionien määrää. Varaustila vaikuttaa partikkeleiden aktiivisuuteen sähköisten vuorovaikutusten avulla, koska erimerkkisesti varautuneet partikkelit vetävät toisiaan puoleensa, kun taas samanmerkkiset hylkivät toisiaan. Yksittäisten partikkeleiden varaustilat vaikuttavat koko dispersion varaustilaan niin, että niiden varaukset muodostavat dispersion kokonaisvarauksen. Yksittäisen partikkelin varaustila määrittyy partikkelin koon ja sen sisältämien sähkövarausten funktionaalisten ryhmien mukaan. [8]

Diffuusikerroksen sisällä voidaan ajatella olevan raja, jonka sisäpuolella ionit liikkuvat partikkelin mukana. Tämän rajan ulkopuolella olevat ionit pysyvät nesteliuksen bulkissa. Tällä rajalla vallitsevaa potentiaalia kutsutaan zeta-potentiaaliksi. [11] Zeta-potentiaali tarkoittaa kolloidisen dispersion kiinteiden partikkeleiden pintojen varaustiloja. Zeta-potentiaali ei määritä dispersion sisältämien kolloidisten ja liuenneiden aineiden vaikutuksia. Partikkelin koko ei vaikuta zeta-potentiaaliin, koska se on vain partikkelin pinnan ominaisuus. [8] Kolloidien sähköisen kaksoiskerroksen vuorovaikutuksia määritettäessä käytetään apuna pinnan zeta-potentiaalia [13]. Liuoksen pH ja ionivahvuus vaikuttavat suorasti zeta-potentiaaliin, joten niillä on myös suuri vaikutus kolloidien vuorovaikutuksiin [8]. Kuvassa 6 on havainnollistettu zeta-potentiaali tason paikkaa.

Zeta-potentiaali siis kuvaa kolloidisen systeemin tasapainoa. Jos zeta-potentiaali on suuri, partikkeleilla on suuri sähkövaraus, joka luo niiden välille repulsiivisia voimia. Tällöin kolloidinen systeemi on tasapainossa. Jos partikkelien zeta-potentiaali on lähellä nollaa, partikkeleilla on pieni sähkövaraus, jolloin systeemi on epätasapainossa ja partikkelit yleensä agglomeroituvat. Myös partikkelien kerrostumisessa pinnoille on suuressa roolissa partikkelien ja pinnan välinen zeta-potentiaali. [8]

3.4.2 Pintojen kolloidiset vuorovaikutukset nesteessä

Kaksi tunnetuinta kolloidista vuorovaikutusta ovat van der Waals -attraktio ja sähköinen kaksoiskerros -repulsio, jotka yhdessä muodostavat perustan kolloidien tasapainoteorialle, eli DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) -teorialle. Näiden kahden vuorovaikutuksen lisäksi kolloidisiksi vuorovaikutuksiksi luetaan myös niin



Kuva 6: Sähköinen kaksoiskerros.

sanotut ei-DLVO-voimat, joita ovat muun muassa adsorpoituneiden polymeerien läsnäolosta johtuvat repulsiiviset steeriset vuorovaikutukset sekä attraktiiviset polymeerisilloitus vuorovaikutukset sekä Lewisin happo-emäs vuorovaikutus. [8, 1]

Steeriset voimat Steeriset ilmiöt johtuvat yleisesti siitä, että molekyylin yksittäiset atomit vaativat tilaa, jolloin molekyylien liittyminen toisiinsa vaatii energiaa. Repulsiivinen steerinen voima esiintyy usein silloin, kun kaksi polymeereillä päällystynyttä pintaa lähestyy toisiaan. Yksi syy tähän on se, että polymeerikerrosten tunkeutuessa toisiinsa polymeeriketjujen täytyy omaksua yhä tiiviimpi rakenne. [1] Polymeerien lisäksi myös muut pinnoille adsorpoituneet orgaaniset kerrokset voivat aiheuttaa steeristä repulsiota. [8]

Silloitus Polymeerit voivat muodostaa siltoja pintojen ja kolloidien välille, mikä lisää agglomeroitumista ja kerrostumista. Vahva silloitus muodostuu usein tilanteissa, missä pinta on vetänyt polymeeriä puoleensa, mutta pinnan polymeeripäällystys ei ole liian suuri tai liian pieni. Jos polymeeripäällystys on liian suuri, ei silloituksille ole tarpeeksi sitoutumiskohtia. Jos päällystys on puolestaan liian pieni, silloitusten tiheys on liian matala. Jos polymeeri on pitkäketjuinen, attraktiiviset silloitukset voivat olla hyvin vahvoja ja vaikuttaa hyvin pitkällä etäisyyksillä (useita

satoja nanometrejä). Esimerkiksi selluprosesseissa käytettävät hydrofobisointiaineet ovat usein peittyneet pitkäketjuisilla polymeereillä, jolloin silloittuminen vaikuttaa ratkaisevasti niiden likaantumiskäyttäytymiseen. [1]

Lewisin happo-emäs vuorovaikutus Lewisin happo-emäs -vuorovaikutus on lyhyenkantaman voima (0,3 nm). Lewisin happo-emäs reaktiossa emäs luovuttaa elektronin hapolle. Muodostuvat sidokset ovat vahvasti suuntautuneita. Useimpien Lewisin happo-emäs sidosten vahvuus on 5–40 kJ/mol, mikä tarkoittaa sitä, että ne ovat vahvempia kuin tyypilliset van der Waals ”sidokset” (noin 1 kJ/mol). [1]

Happo-emäs reaktiossa elektroniorbitaalit sekoittuvat tavalla, jonka selittämissä tarvitaan kvanttikemiallisia käsitteitä. Yleisesti tätä sekoittumistapahtumaa ei tunneta kovin hyvin. Tästä syystä Lewisin happo-emäs reaktioiden muodostumista ja vahvuutta voidaan usein ennustaa vain kvalitatiivisesti. [1]

Happo-emäs vuorovaikutuksen voimakkuus voi heikentyä veden läsnäollessa. Vesimolekyylit kilpailevat usein happo-emäs vuorovaikutuksen kanssa pinnan ja suspension kolloidisten partikkelien välillä, sillä vesimolekyyleillä on aina protonin luovuttajan ja vastaanottajan ominaisuuksia. [14]

Van der Waals -vuorovaikutus Van der Waals -voimat tarkoittavat molekyylien välisiä heikkoja voimia, jotka ilmentyvät, kun molekyylit ovat korkeintaan 0,3 nm–0,4 nm:n etäisyydellä toisistaan [15]. Van der Waalsin voimia esiintyy aina kaikkien molekyylien ja pintojen välillä. Van der Waalsin voimat voidaan edelleen jakaa niihin, jotka sisältävät pysyviä dipolimomenteja (Debyen ja Keesomin vuorovaikutukset), sekä niihin, jotka sisältävät vain elektronitiheyden muutoksia (dispersiovoimat tai Londonin vuorovaikutukset). Näistä kuitenkin dispersiovoimat ovat yleensä valitsevia nesteiden ja kiinteiden aineiden vuorovaikutuksissa. [1]

Van der Waalsin dispersiovoimat johtuvat molekyylien polarisaatiosta dipoleiksi satunnaisten elektronitiheyden vaihtelujen takia. Atomien ja molekyylien sisäinen elektronitiheys ei ole vakaa, vaan liikkuu satunnaisesti puolelta toiselle. Näin syntyy spontaaneja sähködipoleja, jotka indusoivat vastakkaisen kentän viereisiin molekyyleihin aiheuttaen vetovoiman. Kahden partikkelin välinen van der Waals -vuorovaikutus on aina attraktiivinen. [1]

Tutkimuksen mukaan jo hyvin ohuet kerrokset epäpuhtauksia määrittelevät kiinteän pinnan adheesio-ominaisuudet. Kuitenkin adsorptioon vaikuttavat van der Waalsin voimat määritellään sekä alkuperäisen kiinteän pinnan että ohuen adsorpoituneen kalvon mukaan. Kun likakalvo kasvaa yli 100 nm paksuiseksi, estää tämä kalvo alkuperäisen pinnan van der Waals -voimien vaikutukset. [16]

Sähköinen kaksoiskerros -vuorovaikutus Kun kaksi varattua pintaa lähestyvät toisiaan liuoksessa, niiden diffuusikerrokset menevät päällekkäin, josta seuraa osmoottinen paine. Tämä osmoottinen paine saa aikaan elektro-osmoottisen voiman. Elektro-osmoottiset voimat siis syntyvät lähellä varattuja pintoja liikkuvien ionien synnyttämän kaksoiskerroksen vaikutuksesta. Kun pinnat ovat erimerkkisesti varautuneita, vuorovaikutus on attraktiivinen ja kun pinnat ovat samanmerkkisesti varautuneita, vuorovaikutus on repulsiivinen. [8]

Koska kolloidisessa systeemissä jokainen kolloidinen partikkeli kantaa samanmerkkistä varausta, sähköinen kaksoiskerros -vuorovaikutus näiden partikkelien välillä on repulsiivinen. Attraktiivisella sähköisellä kaksoiskerros -vuorovaikutuksella on kuitenkin merkitystä esimerkiksi silloin, kun kolloidinen partikkeli lähestyy varattua kiinteää pintaa, joka voi olla vastakkaismerkkisesti varautunut.

DLVO-teoria ja kolloidien tasapaino DLVO-teorian mukaan van der Waals -attraktio ja sähköinen kaksoiskerros -repulsiio muodostavat kolloidipartikkelien välillä vaikuttavan kokonaisenergian. Teoria ei huomioi edellä käsiteltyjä niin sanottuja ei-DLVO-voimia. Teorian avulla voidaan ennustaa nopeuksia, joilla kolloidisten partikkelien voidaan olettaa nesteliuoksessa kokevan yhteentörmäyksiä, muodostavan agglomeraatteja ja lopulta erottuvan suspensiosta. [17] Termodynaamiset prosessit suosivatkin kolloidisten aineiden yhteentörmäyksiä ja niiden erottumista nestefaasista [18]. Kun vähintään yksi dimensio dispersoituneesta faasista on pienempi kuin $1\ \mu\text{m}$, tulevat lyhyen kantaman van der Waals -voimat sekä sähköisen kaksoiskerros -voimien repulsiivoimat vallitseviksi gravitaatio- ja inertiaivoimien sijaan. [17] Kun attraktiiviset van der Waals -voimat tulevat vallitseviksi repulsiivisten sähköisten kaksoiskerrosvoimien sijaan, alkavat kolloidipartikkelit muodostaa agglomeraatteja, eli ne eivät ole enää tasapainossa. Jos kiinteälle pinnalle on ennen tätä kerrostunut kolloideista ohut epäpuhtauskalvo, alkaa tämä kerrostuma kasvaa paksuutta kolloidipartikkelien kiinnittyessä siihen.

Usein huomattava adsorptio, agglomeroituminen tai likaantuminen alkaa, kun suolapitoisuus nousee jonkin kriittisen rajan yli (kriittinen adsorptio- tai koagulaatiopitoisuus). Tämä on yleistä etenkin silloin, kun pinta ja kolloidi ovat samanmerkkisesti varautuneita. Myös prosessinesteen ionien valenssilla on merkitystä likaantumisessa. [1]

Vaikkakin DLVO-teorian avulla pystytään mallintamaan kolloidisen liuoksen käyttäytymistä melko hyvin, teorian takana on muutamia oletuksia: tasainen pinta, homogeeninen varaustiheys, pinnan vakaa sähköpotentiaali ja tasainen pitoisuusprofiili. [19]

3.4.3 Kolloidien hydrodynamiikka ja kuljetus

Edellä kuvatuilla kolloidisilla vuorovaikutuksilla on käytännössä hyvin lyhyet vaikutusmatkat, ja ne vaikuttavat pääasiassa partikkelien törmäysten aikana. Partikkelien kuljetuksesta toisten partikkelien ja kiinteän pinnan läheisyyteen ovat vastuussa seuraavat voimat [8]:

- partikkelien Brownin liike, joka syntyy ympäröivän nesteen molekyylien epä säännöllisestä pommituksesta,
- ympäröivän nesteen virtaus eli konvektio,
- ympäröivän nesteen välittämät muut hydrodynaamiset vuorovaikutukset, jotka muokkaavat nesteen vastusta jokaista yksilöllistä partikkeliä kohtaan,
- nesteen lämpötilagradientti.

Yhdessä nämä voimat määrittelevät kolloidisten dispersioiden käyttäytymisen, mukaanlukien niiden taipumuksen agglomeroitua sekä kasautua kiinteille pinnoille. [8] Lämpötilagradientin vaikutusta kiinteän pinnan likaantumiseen käsitellään kiteytyvän likaantumisen yhteydessä.

Brownin liike ja diffuusio Brownin liike on hyvin pieniä hiukkasia nesteessä mikroskoopilla tarkasteltaessa havaittava satunnainen ja itsenäinen liike. Hiukkasten liikeradat johtuvat siitä, että niitä pommittaa jatkuvasti molekyylien ja atomien lämpöliike. Brownin liike on pääasiallinen diffuusion aiheuttaja etenkin putkistoissa, joissa virtaus ei ole kovin vahva. [8] Refraktometrin tapauksessa seisovat tai heikot virtaukset eivät ole toivottavia, mutta niitä kuitenkin välillä esiintyy. Lisäksi prisman pinnalle muodostuvassa rajakerroksessa virtaus hidastuu, josta voidaan päätellä, että Brownin liikkeellä on merkitystä prisman likaantumisessa.

Hitaissa virtauksissa myös prosessinesteen bulkissa tapahtuva Brownin liike voi saada aikaan hiukkasten agglomeroitumista suuremmiksi ja raskaammiksi hiukkasiksi, jolloin prisman pinta saattaa likaantua gravitaatiovoiman aiheuttaman sedimentaation vaikutuksesta. Käytännössä refraktometri kuitenkin pyritään asentamaan siten, että painovoiman aiheuttama likaantuminen vältetään.

Brownin liikkeen aikaansaamassa partikkelien kuljetuksessa partikkelien törmäilyn määrä on lähes riippumaton partikkelien koosta. Vaikka kooltaan suuri partikkeli törmää todennäköisemmin muihin pintoihin, diffuusiota hidastaa suuren partikkelin pieni diffuusiokerroin. [8]

Hydrodynaaminen vaikutus DLVO-teoria kuvaa kolloidista systeemiä tasapainossa. Todellisuudessa partikkelit ovat dispergoituneena nesteväliaineeseen, ja niihin kohdistuu Brownin liike. Tämän lisäksi partikkeleihin vaikuttaa ulkoinen makroskooppinen virtaus (konvektio). Tästä seuraa, että kolloidisen systeemin käyttäytymistä kuvattaessa myös hydrodynaaminen vaikutus on otettava huomioon. Hydrodynaaminen makroskooppinen vuorovaikutus vaikuttaa ulkoisen virtauksen kautta, kun taas mikroskooppinen hydrodynaaminen vuorovaikutus ilmenee kasvavana viskoosisena vastuksena kun partikkeli lähestyy lähellä olevaa toista pintaa. Hydrodynaaminen mikroskooppinen vuorovaikutus siis hidastaa partikkelien agglomeroitumista ja kerrostumista pintaan. [8] Kuvassa 7 on selvennetty ulkoisen makroskooppisen virtauksen ja mikroskooppisen virtauksen eroa.

Hydrodynaamisesti vuorovaikutuksessa olevien partikkelien dispersiossa hydrodynaamiset vuorovaikutukset eivät vaikuta ainoastaan yksittäisen partikkelin käyttäytymiseen, vaan muuttavat myös koko dispersion käyttäytymistä. Kun dispersioon vaikuttaa ulkoinen virtaus, hydrodynaamiset vuorovaikutukset heijastuvat nesteen viskositeetin muutoksina. Hydrodynaamisten vuorovaikutusten voimakkuus riippuu käytännössä partikkelien pitoisuudesta dispersiossa. Jos dispergoituneiden partikkelien pitoisuus on suuri, neste käyttäytyy viskoelastisesti (katso luku 3.4.3.). [20]

Sähkökineettiset vaikutukset adsorptioon Teoriat hydrodynaamisista vuorovaikutuksista sekä sähköisen kaksoiskerroksen vuorovaikutuksista ovat kehittyneet



Kuva 7: Makroskooppinen ja mikroskooppinen virtaus.

erillään toisistaan, mutta lukuisat kokeet ovat osoittaneet, että näitä kahta vuorovaikutusta tulisi käsitellä samanaikaisesti. Tästä seuraa, että kolloidisten partikkelien adsorptiossa pinnoille vaikuttavat myös sähkökineettiset tekijät, kuten sähköviskoosinen vastus tai sähkökineettinen noste. [20]

Sähköviskoosisella vastuksella on suuri merkitys tilanteissa, joissa pinnan ja adsorpoituvan partikkelin välillä on repulsiivinen sähköstaattinen voima, eli pinnat ovat samanmerkkisesti varautuneita. Tällöin adsorptio pintaan vähenee merkittävästi. Vastakkaismerkkisesti varautuneiden pintojen (attraktiivinen sähköstaattinen voima) adsorptiossa sähköviskoosisella vastuksella on hyvin pieni vaikutus. [20]

Sähkökineettinen noste syntyy, kun partikkeli liikkuu pitkin varattua pintaa. Toisin kuin sähköviskoosinen vastus, joka suuntautuu partikkelin liikkeen vastaisesti, sähkökineettinen noste suuntautuu pinnan normaalin suuntaan. Sähkökineettinen noste pyrkii erottamaan partikkelin pinnasta, ja se vaikuttaa adsorptioon nesteväliaineessa vain silloin, kun nesteen viskositeetti on korkea, virtaus on suhteellisen vahva sekä ionivahvuus on matala. [20]

Hydrodynaamisten ja sähköisten vuorovaikutusten teorioiden yhdistäminen määrittelee suoraan kolloidisten partikkelien adsorptiokinetiikan. Adsorption varhaisessa vaiheessa, kun pinta ei ole vielä peittynyt partikkeleilla, adsorptionopeuden määrittelevät vain partikkelien kuljetusmekanismit bulkista pintakerrokseen sekä partikkelin kolloidiset pintavoimat. Vahva virtaus pintaa kohti lisää attraktiivisten sähköisten vuorovaikutusten tehoa ja sitä kautta adsorptionopeutta. [20] Tästä syystä turbulenttinen virtaus voi lisätä adsorptiota, koska siinä vahvat virtaukset suuntau-

tuvat satunnaisesti eri suuntiin – myös pintaa kohti. Laminaarinen virtaus yleensä vähentää pintavoimien vaikutusta kolloideihin, koska sillä on taipumus kantaa partikkeleita toistensa tai makroskooppisten pintojen ohitse [1]. Tällöin diffuusion ja attraktiivisten vuorovaikutusten aiheuttamat törmäykset vähenevät [21].

Hydrodynaamisten sekä sähköisten vuorovaikutusten vahvuus riippuu kolloidien suhteellisesta koosta sekä leikkausnopeudesta (paikallaan olevan pinnan ja liikkuvan nesteen välille muodostuva nopeusgradientti). Jos partikkelien koko kasvaa yli kolloidisen kokomääritelmän ($> 1 \mu\text{m}$), hydrodynaamiset voimat eivät enää estä yhtä tehokkaasti epäpuhtauksien muodostumista pinnoille. Esimerkiksi kolloidien kokoluokkaa olevat puun uutepisarot eivät kiinnity metallipinnoille, mutta agglomeroituneessa muodossa ne saattavat tehokkaasti törmäillä pinnoille ja aiheuttaa epäpuhtauksia turbulentin virtauksen läsnäollessa. [22]

Kun pinta on jo osittain peittynyt adsorpoituneilla partikkeleilla, repulsiiviset sähköiset vuorovaikutukset jo adsorpoituneiden ja uusien pintaan tulevien partikkelien välillä lisäävät niin sanottua hydrodynaamista varjostusta, jolloin adsorptionopeus laskee huomattavasti. Hydrodynaaminen varjo syntyy, kun pinnalle adsorpoituneeseen partikkeliin törmäilee uusia partikkeleita, jotka sitten siroavat eri suuntiin. Siroaminen riippuu partikkelien liikkeestä ulkoisessa virtauksessa sekä partikkelien välisistä vuorovaikutuksista. Siroaminen aiheuttaa hydrodynaamisen varjon pinnalle adsorpoituneen partikkelin taakse. Syntyneen varjon alueella muiden partikkelien adsorpoitumisen todennäköisyys on hyvin pieni, jolloin osa pinnasta tulee hyvin resistentiksi lisääsorptiolle. [20] Tästä syystä partikkelien siroamista lisäävä turbulenttinen virtaus voi myös vähentää jo syntyneen epäpuhtauskerroksen kasvua.

Kolloidisten nesteiden viskoelastisuus Kun aineeseen kohdistetaan tai poistetaan vakiojännitys, voi se käyttäytyä viskoosisesti, elastisesti tai viskoelastisesti. Kun viskoosisesti käyttäytyvään aineeseen kohdistetaan vakiojännitys, muodonmuutos kasvaa, kunnes jännitys poistetaan. Jännityksen poistuttua viskoosiseen aineeseen jää palautumaton muodonmuutos. Elastinen aine puolestaan saavuttaa muodonmuutoksen välittömästi jännityksen kohdistuessa aineeseen, ja muodonmuutos poistuu heti jännityksen poistuessa. Viskoelastisesti käyttäytyvällä aineella on piirteitä sekä viskoosisesta että elastisesta aineesta. Viskoelastisen aineen muodonmuutokset tapahtuvat aikaviiveellä, ja aineella on nesteen ja kiinteän aineen ominaisuuksia. Viskoelastisten aineiden viskositeetti riippuu niihin kohdistetun leikkausvoiman suuruudesta; mitä suurempi leikkausvoima (eli putkistovirtauksissa suurempi virtausnopeus), sitä pienempi viskositeetti. Tällöin niiden viskositeetti on vakiolämpötilassa ja -paineessa riippuvainen leikkausnopeudesta. Useat kolloidiset systeemit ovat viskoelastisia [1].

Kiinteiden pintojen likaantumisen määrä on hyvin verrattavissa aineen viskoelastisuuteen tai ”tahmeuteen”, sillä kolloidisen systeemin viskositeetti kasvaa kolloidipartikkelien pitoisuuden kasvaessa [2]. Mitä enemmän partikkeleita prosessineste sisältää, sitä todennäköisemmin ne törmäävät prisman pinnalle ja adsorpoituvat siihen. Lisäksi näillä viskoelastisilla epäpuhtauksilla on suuri kontaktipinta-ala [2], joten ne pystyvät kiinnittymään prisman pintaan hyvin vahvasti. Prosessinesteen viskositeetin kasvaessa virtausnopeus hidastuu, mikä puolestaan saattaa lisätä pris-

man likaantumista. Nämä tahmeat epäpuhtaudet ovat myös paljon vaikeampia poistaa pinnoilta, sillä suuri osa puhdistuksessa käytettävästä mekaanisesta energiasta kuluu viskoelastisten partikkelien hitaisiin muodonmuutoksiin [1], [23].

Sana ”tahmea” voidaan siis määritellä aineen taipumukseksi kiinnittyä pintaan yhteentörmäysten ja agglomeroitumisten seurauksena. Nesteeseen suspensoitunut aine voi osoittaa tahmaisuutta vain silloin, kun nesteeseen kosketuksissa olevat molekyylit ovat liikkuvia. Toisin sanoen materiaalin täytyy olla sen lasiutumislämpötilan T_g yläpuolella. [24] Tahmaisuutta on vaikea ennustaa, sillä T_g voi pienentyä esimerkiksi veden vaikutuksesta [25], jolloin puhtaan aineen T_g ei kerro sen arvosta kompleksisessa systeemissä. Tahmeuden vähenemistä voidaan havaita, jos lämpötila nousee tarpeeksi korkeaksi, jolloin materiaalin viskositeetti pienenee [26]. Tahmeus vähenee tietysti myös silloin, kun virtausnopeus kasvaa.

3.4.4 Ionivahvuuden ja pinnan varauksen vaikutus adsorptioon

Sähköisessä kaksoiskerroksessa partikkelin/pinnan pintavaraus ja vastaionien jakautuminen lähellä partikkelin pintaa riippuvat merkittävästi liuoksen suolojen tyypeistä ja pitoisuuksista. Tästä seuraa, että kolloidiset vuorovaikutukset ovat hyvin herkkiä sähköisiin vuorovaikutuksiin vaikuttaville liuoskemian muutoksille.

Liuoksen ionivahvuuden kasvaminen ja/tai pintojen zetapotentiaalin pieneminen (molemmat ilmiöt tapahtuvat liuoksen suolapitoisuuden kasvaessa) aiheuttavat sähköisten vuorovaikutusten heikkenemisen. [8] Jos kiinteä pinta on vastakkaismerkkisesti varautunut partikkelin pintaan verrattuna, niiden välillä oleva attraktiivinen vuorovaikutus vähenee ionivahvuuden kasvaessa, jolloin adsorptio pintaan vähenee. Jos pinnat ovat samanmerkkisesti varautuneita, niiden välillä oleva repulsiivinen vuorovaikutus vähenee ionivahvuuden kasvaessa, jolloin adsorptio pintaan puolestaan lisääntyy. Adsorption lisääntymisestä ovat tällöin vastuussa attraktiiviset van der Waals -voimat, jotka ovat ionivahvuuden kasvun seurauksena repulsiivisia sähköisiä vuorovaikutuksia vahvempia.

Refraktometrissä usein käytettävä prismamateriaali on alumiinioksidia (Al_2O_3). Alumiinioksidin pintavaraus on hyvin riippuvainen pH:sta. Neutraalilla pH-alueella (pH 6–9) alumiinioksidin pintavaraus vaihtaa varauksen merkkiään suhteellisen pienellä pH-muutoksella. Yleisesti voidaan sanoa, että pH:n kasvaessa alumiinioksidin pinta tulee negatiivisemmaksi. [8] Alumiinioksidin voidaan sanoa olevan kationinen neutraalissa tai heikosti happamissa olosuhteissa [27]. Jos prosessineste on tällöin anionista, prisman pintaan adsorpoituu nopeasti kerros epäpuhtauksia. Esimerkiksi selluprosesseissa puun materiaalit ovat luonnostaan anionisia [2]. Kun ensimmäinen kerros epäpuhtauksia on syntynyt prisman pinnalle, likakerroksen kasvamiseen vaikuttaa tämän jälkeen pääasiassa ensin kasvaneen kerrostuman vuorovaikutukset [2]. Kun partikkelit kerrostuvat toistensa päälle, on partikkelien oltava epätasapainossa, jotta ne pystyvät agglomeroitumaan keskenään.

Kolloidisten aineiden adsorptio prisman pintaan on siis vahvasti riippuvainen sekä oksidin että aineiden nettovaruksista prosessinesteessä. Oksidipinnan ja kolloidisten aineiden ollessa vastakkaismerkkisesti varautuneita, adsorptiota oksidin pintaan ei voida välttää. Huonoin vaihtoehto on tapaus, jossa prosessinesteen aineet ei-

vät ole tasapainossa ja niiden kokonaisvaraukset vaihtelevat kationisesta anioniseen. Tällöin oksidikerroksen alkuperäisellä varauksella ei ole merkitystä, ja prisman pinnalle muodostuu useita kerroksia kolloidisia epäpuhtauksia.

3.5 Kiteytyminen likaantumismekanismina

Pinnan kiteytymisellä tarkoitetaan tilannetta, jossa yhden tai useamman liukenevan aineen liukoisuusrajat ylittyvät ja nämä aineet kiteytyvät kiinteänä aineena pinnalle. Kiteytymä muodostuu siis silloin, kun liuoksen yhdisteiden pitoisuus kasvaa yli kylläisen liuoksen pitoisuuden, toisin sanoen kyseessä on tällöin ylikylläinen liuos. Kylläisen liuoksen pitoisuus riippuu huomattavasti lämpötilasta, jolloin ylikylläinen liuos syntyy tyypillisesti nesteen jäähtyessä. Ylikylläisyys pyrkii pienentämään liuoksessa olevien liukoisten yhdisteiden pitoisuutta muodostamalla näistä molekyyleistä kiteytymiä. Riittävän suuren ytimenkoon omaavat molekyylien kasaumat eli ytimet jäävät liuokseen ja alkavat kasvaa kiteiksi. [28] Kiinteän pinnan kiteytymisessä kiteet voivat kasvaa suoraan pintaan kiinni, tai kasvaneet kiteet voivat muodostua pinnassa kiinni olevassa nestefaasissa ja kulkeutua sieltä kiinteälle pinnalle. [29]

Kiteytymisellä viitataan usein liukeneviin suoloihin (muun muassa $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 ja $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), vaikka termi yleisesti viittaa nesteeseen liuenneisiin koviin epäorgaanisiin tai orgaanisiin epäpuhtauksiin. [30] Refraktometrin tapauksessa esimerkiksi prosessinesteen sisältämät sokerit aiheuttavat kiteytymiä. Epäorgaaniset suolat aiheuttavat likaantumista etenkin prosesseissa, joissa kalsiumpitoisuudet ovat kohonneet. Kalsiumkarbonaatti, kalsiumsulfatti ja kalsiumoksalaatti ovat yleisimpien prosessiteollisuudessa ongelmia aiheuttavien yhdisteiden joukossa. Natriumin ja kalsiumkarbonaatin kaksinkertainen suola, pirssoniitti (engl. *pirssonite*, katso luku 3.5.3) aiheuttaa usein epäpuhtauksia viherlipeäprosesseissa. Etenkin prosessinesteessä olevat kationit vaikuttavat pintojen likaantumiseen myös epäsuorasti esimerkiksi silloittamalla orgaanisia epäpuhtauksia (muun muassa proteiinit, aminosokerit ja polysakkaridit [28]) pintojen kanssa [31].

Kiteytymien muodostumisiin vaikuttavat muun muassa pitoisuudet, lämpötila, nesteen virtausnopeus, pH, liuenneet aineet, aika ja pinnan materiaali [30]. Kiteytymisessä kiinteille pinnoille voidaan erottaa kaksi eri vaihetta, jotka ovat ytimien muodostuminen ja kiteen kasvu. [29]

3.5.1 Ytimen muodostuminen

Epäpuhtauksien kiteytyminen kiinteään pintaan voi tapahtua esimerkiksi silloin, kun pinta on viileämpi kuin siihen kosketuksissa oleva liuos, jolloin pinnassa kiinni oleva nestekerros viilenee. Tällöin nesteeseen muodostuu lämpötilagradientti. Nestekerroksen viileneminen aiheuttaa nestekerrokseen pienemmän liukoisuuden, jolloin epäpuhtaudet voivat kiteytyä kiinteään pintaan ylikylläisyyden kasvaessa. Lämpötilan laskiessa nestekerroksessa myös nesteen viskositeetti kasvaa, mikä aiheuttaa virtausnopeuden pienenemisen, jolloin neste ei enää pyyhi pintaa yhtä tehokkaasti. Viileä pinta siis luo otolliset olosuhteet ytimenmuodostumiselle ja kiteen kasvulle.

Kiteen ydin voi muodostua vapaista molekyyleistä ilman kiteytymiskeskuksia tai

vapaista rajapinnalla olevista kiteytymiskeskuksina toimivista molekyyleistä. Ilman kiteytymiskeskuksia muodostuvat ytimet saavat alkunsa, kun liuoksessa lienneet molekyylit uudelleenjärjestyvät, jolloin muodostuu kasaumia ylikyllästyksen vaikutuksesta. Nämä kasaumat muuttuvat kideytimiksi, jos niiden koko on riittävän suuri muodostaakseen stabiilin ytimen. Tämän jälkeen kideydin pystyy kasvamaan kiteeksi. Kun kiteytyminen saa alkunsa vapaiden molekyylien toimiessa kiteytymiskeskuksina, kiteytyminen alkaa liuoksen joutuessa kontaktiin vieraan pinnan kanssa. [29] Näistä kahdesta mekanismista prosessiolosuhteissa prisman likaantumisessa vaikuttaa suurilta osin jälkimmäinen mekanismi, jolloin prisman pinta toimii kidekeskukseksi.

Ytimen muodostuminen voi tapahtua myös liuoksessa jo olevista ytimistä. Ylikylläisessä liuoksessa muodostuu paljon helpommin ytimiä, jos liuoksessa on jo liuoksesta muodostuneita ytimiä. Näitä ytimiä nimitetään siemenkiteiksi. Siemenkiteiden esiintyminen liuoksessa alentaa ylikyllästystä, joka tarvitaan ytimien muodostumiseen. Siemenkiteisiin perustuvassa ytimenmuodostuksessa nesteen liike voi saada aikaan ytimien irtoamisen kiteen pinnasta ylikylläisessä liuoksessa. [29] Refraktometrin tapauksessa virtaava prosessineste voi irrottaa prosessiputkien pinnoilta ytimiä, jotka toimivat siemenkiteinä.

Myös kiteiden yhteentörmäykset lievästi ylikylläisessä liuoksessa tuottavat helposti uusia ytimiä [29]. Ytimien muodostuminen johtaa törmäyspintojen lisääntymiseen, ja on havaittu, että törmäyspintojen lisääntyminen hidastaa vapaiden molekyylien (kidekeskusten) ympärille tapahtuvaa ytimenmuodostumista [32]. Refraktometrin tapauksessa tämä tarkoittaa prisman pinnalle tapahtuvaa ytimenmuodostumista. Turbulenttinen virtaus saattaa siis aiheuttaa enemmän kiteiden yhteentörmäyksiä ja näin ollen jopa hidastaa prisman pinnalle tapahtuvaa ytimen muodostumista.

3.5.2 Kiteen kasvu

Kun ylikyllästyksen vaikutuksesta on muodostunut kriittistä kokoa suurempia stabiileja ytimiä, ne alkavat kasvaa näkyviksi kiteiksi. Kiteen kasvu on monimutkainen tapahtuma, johon liittyy usein diffuusiioilmiö ja erilaiset reaktioaskeleet. Kiteen kasvaessa ylikylläisistä liuoksista kiteen kasvuyksiköt ovat lienneina ioneina. [33] Kiteen kasvulle on yleisesti esitetty kolme teoriaa, jotka ovat pintaenergiateoria, diffuusiomalli ja adsorptiokerrosteoria. Pintaenergiateorian mukaan kide kasvaa muotoon, jossa kide omaa pienimmän pintaenergian. Tämä yksinkertainen teoria on kuitenkin vähän käytetty, koska se ei selitä käytännössä havaittavaa kiteitten kasvua tyydyttävästi. Parempia teorioita ovat diffuusiomalli ja adsorptiokerrosteoria. Nämäkin teorit eivät yksin selitä kiteen kasvua, ja käytännössä kiteitten kasvuun liittyvien ilmiöiden selittämiseen tarvitaan useampia malleja. [34]

Diffuusioteoriassa oletetaan, että ainetta kerääntyy jatkuvasti kiteen pinnalle nopeudella, joka on suhteessa keräävän pinnan ja molekyylijä sisältävän liuoksen pitoisuuseroihin. Teoria olettaa, että kiteytyminen kasvavan kiteen pinnalle tapahtuu diffuusioprosessin kautta ja kiteytyminen johtuu niukkaliukoisuudesta. [34]

Adsorptiokerrosteorian mukaan kiteen kasvu ei ole jatkuva tapahtuma, vaan ta-

pahtuu kerros kerrallaan. Kiteen pinnalle saapuva kideaines ei liity välittömästi ki-dehilaan vaan menettää ainoastaan yhden vapausasteen kiteen pintaan nähden. Täl-löin kiteen pintaa peittää heikkorakenteinen adsorptiokerros, jolloin tämän kerroksen ja liuoksen välille muodostuu dynaaminen tasapainotila. Yhden adsorptiokerroksen paksuus on noin 1–10 nm. [34] Refraktometrin tapauksessa yksittäinen kerros ei vaikuta mittaustulokseen, koska kerros on aallonpituuteen nähden lyhyt. Kerrok-sia syntyykin usein useampia, ja kasvavan kiteen pinnasta tulee porrasmainen [34]. Portaat eivät ole tasareunaisia vaan niissä on lovia, joihin liuenneet molekyylit kiin-nittyvät ja loven paikka siirtyy kunnes reunasta tulee tasapintainen [34]. Tähän ta-saiselle pinnalle voi kiinnittyä helposti uusi ydin, joka toimii kasvukeskuksena [34]. Refraktometrin prisman kohdalla prosessinesteessä kulkevat siemenkiteet saattavat törmätessään tähän tasaiseen pintaan kiinnittyä siihen ja kasvattaa tällä tavalla epäpuhtauskalvon paksuutta.

3.5.3 Pirssoniitti

Prisman pinnalle synytyvät saostumat ovat käytännössä hyvin merkittävä ongelma, kun refraktometriä käytetään selluteollisuudessa viherlipeän pitoisuusmittauksessa. Viherlipeäsaostumat ovat pääasiassa pirssoniittia, joka on natriumin ja kalsiumkar-bonaatin kaksinkertainen suola. Pirssoniitin molekyylikaava on $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Saostumat muodostuvat kerroksittain ja niistä voidaan erottaa tummempia ja vaaleampia raitoja, mikä viittaa siihen, että ne muodostuvat vain aika ajoin ei-vätkä jatkuvalla nopeudella. Saostumien muodostuminen kerroksittain viittaa myös siihen, että TTA:n (alkalipitoisuus, engl. *total titrable alkali*) ja lämpötilan vaihtelut aiheuttavat saostumien muodostumisen. [35]

Pirssoniittia muodostuu yli 35 °C lämpötiloissa liuksissa, jotka sisältävät suu-ren pitoisuuden natriumkarbonaattia, muita natriumsuoloja ja kalsiumkarbonaattia tai kalsiumionien lähteen. Pirssoniittisaostumat muodostuvat, kun natriumkarbo-naatin pitoisuus saavuttaa pirssoniitin liukoisuusrajan. Pirssoniitti on viherlipeä-saostumien vähiten liukeneva natriumsuola. Natriumsulfaatti (Na_2SO_4), natrium-karbonaatti (Na_2CO_3) sekä burkeitti (engl. *burkeite*, $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) liukene-vat paljon paremmin viherlipeäprosesseissa. Pirssoniitin liukenevuus pienenee, kun natriumhydroksidin (NaOH) pitoisuus kasvaa. Myös muilla natriumsuoloilla on sa-ma vaikutus pirssoniitin liukenevuuteen. Pirssoniitiin liukenevuus pienenee myös silloin, kun viherlipeä viilenee. Kun viherlipeä viilenee, pirssoniitin liukenevuus pie-nenee noin 8 g/l jokaista viherlipeän 10 °C:n muutosta kohti. [35]

Pirssoniittisaostumien estämiseksi viherlipeäprosessien TTA:n on oltava 5–10 % pienempi kuin saturaatio-TTA:n (TTA_{sat}). Esimerkiksi tyypillinen TTA_{sat} lämpöti-lassa 95 °C toimivassa viherlipeäprosessissa on noin 130 g/l. TTA_{sat} vaihtelee kui-tenkin paljon, sillä jokaisen prosessin natriumsuolojen (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl) pitoisuudet ovat erilaiset. Lämpötilan laskiessa TTA_{sat} laskee. [35]

3.6 Mikrobiologisten epäpuhtauksien muodostuminen

Mikrobeja ei kovin usein esiinny refraktometriä käyttävissä prosessinesteissä, mutta esimerkiksi jätevesimittauksissa niitä voi olla suuriakin määriä. Prosessiolosuhteet (muun muassa lämpötila, pH) määrittelevät sen, minkä tyyppisiä mikrobeja ja kuinka paljon niitä on läsnä eri prosesseissa [1]. Mikrobin on saatava myös ravintoa, joten prosesseissa on oltava niille myös oikeanlaista ravinnonlähdettä [1].

Eniten mikrobiologisia epäpuhtauksia aiheuttavat bakteerit. Bakteerien koko vaihtelee 200 nm:n ja kymmenen mikrometrin välillä. Tästä johtuen niiden vuorovaikutukset prisman pinnan kanssa ovat osaksi kolloidisia, ja niiden adheesio pinnoille määräytyy osin molekyylien välisten vuorovaikutusten avulla. [1]

Melkein kaikkien bakteerien nettovaraus on negatiivinen pH-arvossa yli 4 [36]. Bakteerien pinnat ovat kuitenkin hyvin vaihtelevia ja sisältävät erilaisia rakenteita ja varautuneita ryhmiä [37]. Bakteerien kostutusominaisuudet vaihtelevat hyvin paljon. Kirjallisuudessa on raportoitu bakteereille veden kanssa kostutuskulmia, jotka vaihtelevat välillä $15^\circ - 117^\circ$ [38]. Bakteerien erittämällä limalla on vaikutusta niiden käyttäytymiseen kiinteillä pinnoilla. DLVO-vuorovaikutukset kontrolloivat osaksi bakteerien adsorptiota pinnoille [39]. Yleisesti uskotaan, että bakteerit tarttuvat pinnoille solun pinnan ulokkeilla tai solunulkoisilla polymeereillä [40]. Tällainen sitoutuminen polymeerisillä säikeillä tekee mahdolliseksi myös sen, että negatiivisesti varautunut bakteeri pystyy adsorpoitumaan negatiivisesti varautuneeseen pintaan. Polymeeristen säikeiden takia bakteerien adsorptioon vaikuttavat myös steeriset voimat [38].

Vain pieni osa mikrobikasvustosta voi adsorpoitua kiinteille pinnoille. Useimmat bakteerilajit eivät pysty adsorpoitumaan pinnoille, ellei pinta ole jo peittynyt niin sanotuilla primääribiokalvon muodostajilla. [40] Biokalvon kehittämisessä ovat tärkeässä osassa myös muut mikrobit, hydrodynaamiset voimat sekä solujen välinen kommunikaatio [41] signaalimolekyylien avulla [42].

3.7 Likaantumisen vähentäminen

Käytännössä vain harvoin on mahdollista muuttaa ympäristöä pinnalle sopivaksi tai valita likaa, jolloin ainoa vaihtoehto pinnan puhtaanapysymiseksi on luoda annetussa ympäristössä toimiva pinta. Kiinteiden pintojen likaantumista voidaan pyrkiä vähentämään erilaisten pinnoitteiden ja pintakäsittelyjen avulla. Pinnan sanotaan olevan ihanteellinen puhtaanapysyvyyden kannalta, kun se on [43]:

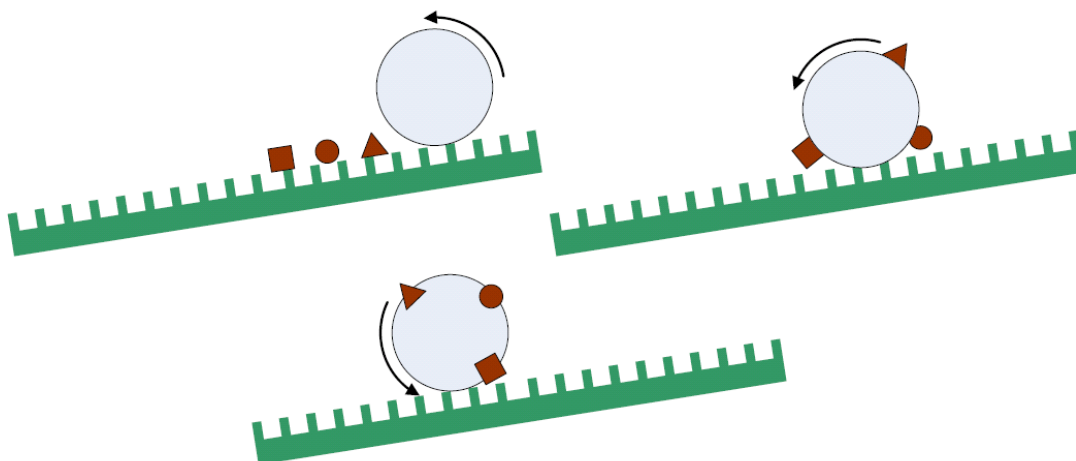
- mahdollisimman tasainen,
- pinnan varaustila tunnetaan ja sitä pystytään hallitsemaan,
- pinta ei reagoi kemiallisesti ympäristönsä kanssa,
- matalaenerginen,
- pinta estää mikrobiologista kasvua/tarttumista,
- pinta kestää vaurioitumatta puhdistusta,

- pinta on kulutusta kestävä.

Kuten luvussa 3.2 mainittiin, pinnan puhtaana pysymisen kannalta on toivottavaa, että pinnalla olisi mahdollisimman matala pintaenergia. Tällöin adheesio pinnan ja likaavan aineen välillä on pieni ja pinnan puhtaanapysymisehto (kaava 7) on voimassa. Jos pinnassa on toiminnallisia ryhmiä, jotka reagoivat liuoksen molekyylien kanssa, syntyvä sidos voi olla luja, eli lika on kiinni pinnassa hyvin. Pinta on tällöin hyvin poolinen ja varsin korkeaenerginen. Pinnan energiaa pienentämällä voidaan pienentää sidoksen lujuutta. [44] Lian adheesioon eli tarttumislujuuteen pinnalle voidaan siis vaikuttaa matalaenergisillä pinnoitteilla.

Matalaenergiset pinnat perustuvat yleensä silaanien metyyliiryhmään tai fluoriin [45]. Tällöin pienennetään nimenomaan pinnan poolisten ryhmien/komponenttien määrää ja pinnasta tulee hydrofobinen [44]. Fluori on kuitenkin erittäin elektronegatiivinen alkuaine, ja sen käyttö matalaenergisissä pinnoitteissa perustuu fluorin poolittomien $-CF_2-$ ja $-CF_3-$ ryhmien pintaorientaatioon. Nämä ryhmät pakkautuvat pinnalle tiiviisti ja osoittavat pinnasta ulospäin, jolloin polaariset komponentit jäävät kokonaispintaenergiasta pois. [46] Pinnan hydrofobisuus ei kuitenkaan estä aineiden tarttumista pintaan, mutta heikkojen voimien johdosta pinta on helposti puhdistettavissa [44].

Pinnan hydrofobisuutta voidaan vielä nostaa (kostutus yli 150°) pinnan topografiassa. Tällöin pinnan ja nesteen väliin jää hierarkisen topografian takia ilmataskuja, jolloin kostutuskulma kasvaa edelleen. Ideaa onkin sovellettu niin sanotuissa lotuspinnoina. Kuvassa 8 on lotus-pinta, jota pitkin vesipisara vierii ottaen mukaansa pinnalla olevat likapartikkelit. Ongelmana lotuspinnoina on pinnan kestävyys käytössä. Lisäksi pinnoille tulevan lian pitää irrota vähäisellä voimalla tai pinnan kaltevuudella. [43] Refraktometrin kohdalla pinnan optiset vaatimukset ja valmistettavuus tekevät lotus-pinnan soveltamisesta vaikeaa.



Kuva 8: Lotus-pinta. [43]

Periaatteessa voidaan ajatella, että nestefaasista tapahtuvan adsorption syynä ovat van der Waalsin attraktiiviset voimat, jotka ovat aina läsnä. Adsorptiota, eli van

der Waals -voimia, voidaan yrittää kumota pintavarauksilla tai steerisellä estämisellä [44].

Van der Waalsin attraktiiviset voimat lisäävät adsorptiota silloin, kun sähköisen kaksoiskerroksen diffuusikerros on ohut. Diffuusikerros on ohut silloin, kun liuoksen pH on lähellä nollavarauspisteen pH:ta tai silloin, kun liuos sisältää liuenneita ioneja eli suoloja. Adsorption kumoaminen pintavarauksilla voi onnistua sellaisen pinnoitteen avulla, jonka nollavarauspiste on hyvin emäksisessä tai hyvin happamassa pH:ssa. Tällainen pinnoite sopisi hyvin sovelluksiin, joiden pH on lähellä neutraalia. Toisaalta jos tiedetään, että prosessiliuos on esimerkiksi hyvin emäksinen, voitaisiin käyttää pinnoitetta, jonka nollavarauspiste on hyvin happamassa pH:ssa. Jos liuoksessa on suoloja, kaksoiskerros ohenee ja van der Waals -voimat aiheuttavat adsorptiota pH-arvosta riippumatta. Pintavoimien kumoamiseen perustuvat pinnoitteet ovatkin vaikea reitti likaantumisen estämiseksi, paitsi tilanteessa, jossa likaavat partikkelit ovat kaikki samanmerkkisiä ja myös pinta varautuu samanmerkkisesti. [44]

Steerisessä estämisessä estetään likaavien partikkelien pääsy pinnan lähelle steerisen kerroksen avulla. Tällöin polymeerin annetaan adsorpoitua pintaan, jolloin molekyylin päät osoittavat liuokseen ja estävät partikkelien pääsyn van der Waals voimien vaikutusalueelle. Steerinen estäminen vaatii usein kuitenkin tiheän uusintakäsittelyn, ja lisäksi polymeeriä desorptoituu pinnasta. [44]

Toinen lähestymistapa pintojen puhtaanapitämiseksi on tehdä pinnasta erittäin hydrofiilinen, eli käytännössä korkeaenerginen. Tällöin pinnalle muodostuu vesikalvo, joka estää etenkin hydrofobisen lian kiinnittymisen. Haasteena on kuitenkin pinnan pitäminen pitkään korkeaenergisenä. Pinnan korkeaenergisuus voidaan toteuttaa muun muassa fotokatalyysin avulla, eli käyttämällä esimerkiksi ohutta titaanioksidipinnoitetta ja säteilyttämällä sitä UVA-valolla. Fotokatalyysissä muodostuu reaktiivisia radikaaleja, jotka hajottavat orgaanista ainesta sekä tekevät titaanioksidin pinnasta superhydrofiilisen. [44]

4 Työn tarkoitus

Tämän työn tarkoituksena on tutkia refraktometrin prisman likaantumisen syitä, vaikutuksia sekä sitä, miten likaantumista voitaisiin mahdollisesti vähentää. Likaantumiseen liittyy vahvasti myös lian poistaminen esimerkiksi erilaisten pesujen avulla, mutta tässä työssä ei keskitytä tutkimaan pesujen vaikutuksia likaun.

Prisman likaantumisen syitä tutkittaessa halutaan tietää, mitkä aineet ja olosuhteet aiheuttavat likaantumista. Likaantumisen vaikutusten selvittämisellä tarkoitetaan sitä, miten likaantuminen vaikuttaa ja miten likaantuminen voidaan tunnistaa refraktometriltä saatavista mittaustuloksista sekä optisesta kuvasta. Mittaustietojen ja optisten kuvien avulla halutaan erityisesti selvittää, kuinka nopeasti eri aineet aiheuttavat prisman likaantumista ajan funktiona.

Työssä prisman likaantumista pyritään saamaan laboratorio-oloissa aikaiseksi eri aineiden avulla sekä vaihtelevilla olosuhteilla. Työn tarkoituksena on myös löytää toistettavia tapoja tuottaa refraktometrin prisman likaantumista. Kun tällaisia hyvin testattuja ja tunnettuja menetelmiä likaantumisen aikaansaamiseksi saadaan selville, voidaan näitä menetelmiä käyttää hyväksi tutkittaessa muiden aineiden aiheuttamaa prisman likaantumista tai kokeiltaessa erilaisten likaantumista vähentävien pinnoitteiden toimivuutta. Kokeista saatavien tulosten avulla pyritään yhdessä kirjallisuusosan tietojen kanssa tekemään johtopäätöksiä siitä, miten prisman likaantumista voitaisiin estää tai ainakin vähentää.

Työssä käytettävät likaantumista aiheuttavat kolloidiset aineet ovat:

- hiilinanoputket,
- kvartsijauheet (kolme eri kokoluokkaa),
- maitotuotteet (rasvaton maito, kevytmaito, täysmaito, kerma sekä veden ja maitojauheen seos).

Hiilinanoputkien ja kvartsijauheen vaikutusta tarkastellaan huoneenlämmössä, maitotuotteita vaihtelevissa lämpötiloissa.

Hiilinanoputkien avulla halutaan selvittää, miten valoa absorpoiva lika vaikuttaa mittaukseen. Kvartsijauheilla selvitetään hiukkaskoon vaikutusta likaantumiseen. Erityisesti halutaan selvittää, vaikuttavatko eri kokoiset kvartsihiukkaset optiseen kuvaan samalla tavalla ja samassa ajassa. Maitotuotteet tarjoavat mahdollisuuden tarkastella kemiallisesti monimutkaista likaantumista eri lämpötiloissa.

Kiteytyvää likaantumista pyritään saamaan aikaan kaliumnitraatin sekä ruokosokerin eli sakkaroosin avulla. Tämän lisäksi tutkitaan, kiteytyyko maitojauheen sisältämä laktoosi prisman pintaan. Kiteytyvää likaantumista tutkittaessa prisman ja kiteytyvän aineen välille muodostetaan lämpötilagradientti jäädyttämällä hauteen avulla refraktometrin ulkokuorta sekä säätämällä toisen hauteen avulla liuoksen lämpötilaa. Kaliumnitraattia testataan eri pitoisuuksilla. Sakkaroosia testataan vain yhdellä ylikylläisellä liuoksella. Kokeiden avulla pyritään selvittämään nesteiden liikkeen, lämpötilan ja liukoisuuden vaikutus aineen kiteytymiseen prisman pinnalle.

Työssä tutkitaan myös kirkkaan/läpinäkyvän likakerroksen vaikutusta mittaustuloksiin. Tällöin likakerroksena toimii kirkas toimistoteippi.

5 Tutkimusaineisto ja -menetelmät

5.1 Koelaitteisto

Tässä kappaleessa esitellään K-Patentsin prosessirefraktometri ja pitoisuusmittauksen periaate yksityiskohtaisesti sekä kokeellisessa osassa käytettävät muut laitteistot.

5.1.1 Refraktometri

Työssä käytettävä refraktometri on K-Patents Oy:n valmistama prosessirefraktometri PR-33-AC (kuva 9). Laite on prosessiteollisuuden käyttöön tarkoitettu mittalaite, joka on kaupallisesti saatavilla. Refraktometri on tarkoitettu asennettavaksi suoraan prosessilinjaan, ja se on suunniteltu kestäväksi teollisuuden ympäristöolosuhteet.



Kuva 9: Refraktometri PR-33-AC. Laitteen korkeus on noin 20 cm. Prisma näkyy laitteen kärjen päässä.

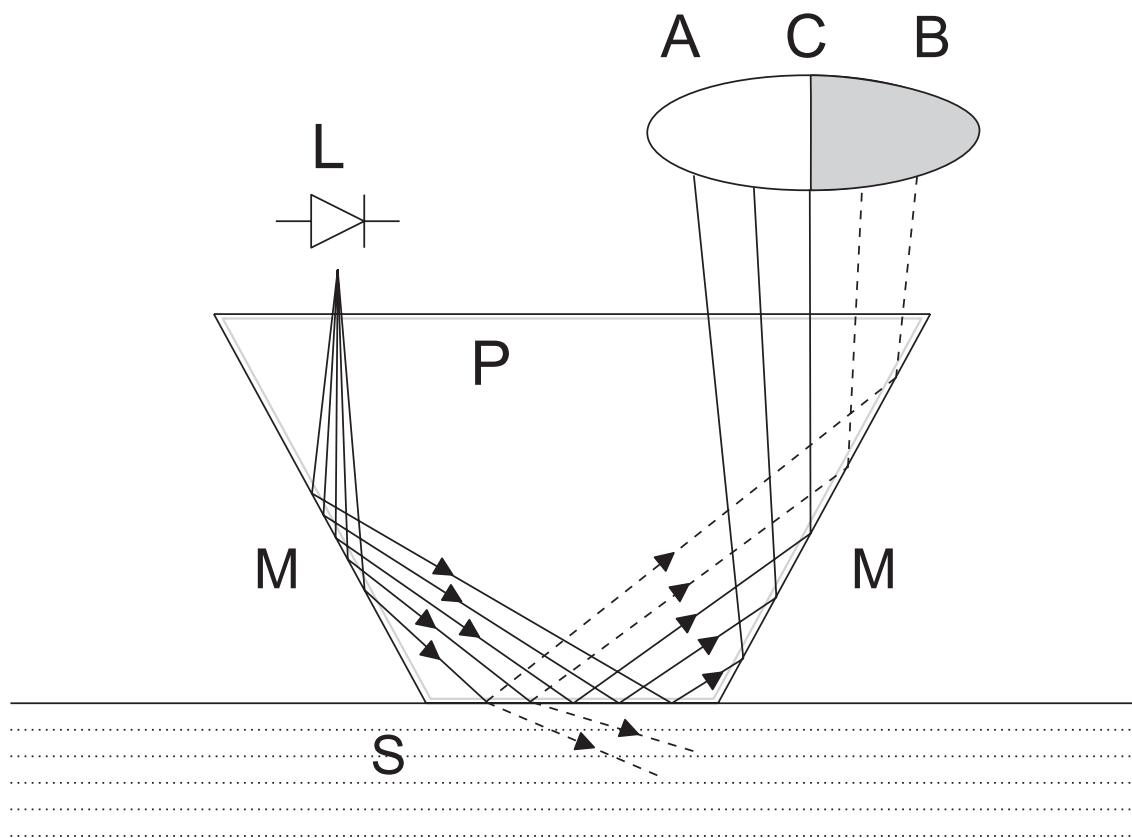
PR-33-AC toimii 24 voltin tasajännitteellä, ja mittausviesti sekä diagnostiikkatiedot lähetetään digitaalisesti ethernet-liitännän kautta.

Anturin runko on haponkestävää terästä ja anturin prisma on valmistettu yksikiteisestä safiirista (alumiinioksidi, Al_2O_3). Prismassa käytettävän alumiinioksidin puhtausaste on 99,99 %, jolloin se on läpinäkyvää ja huokosetonta. Huokoisuus tekee alumiinioksidista optisilta ominaisuuksiltaan huonon, sillä jo 0,3 %:n huokoisuus aiheuttaa diffuusin kuvan. Alumiinioksidin hyviä ominaisuuksia ovat kemiallinen ja mekaaninen kestävyys sekä korkea kimmomoduli.

Koska laite mittaa hyvin ohutta prisman pinnalla olevaa nestekerrosta, prisman pinnalle mahdollisesti muodostuvat likakerrokset häiritsevät mittausta. Useissa sovelluksissa prisman pinta pysyy puhtaana pinnan itsepuhdistuksen avulla. Jos prisma likaantuu prosessin aikana, yksi mahdollisuus mittausten luotettavuuden varmistamiseksi on asentaa pesujärjestelmä. Tällä hetkellä kaupallisessa käytössä on kahda eri pesumenetelmää: höyrypesu ja painevesipesu. Pesumenetelmät ovat yleisesti tehokkaita, mutta niiden aiheuttama mekaaninen rasitus kuluttaa prisman pintaa, jolloin sopivien pesuaikojen ja -intervallien löytäminen vaatii huomattavan määrän sovelluskohtaista työtä. Lisäksi höyrypesu voi kuumen höyryn vuoksi joissain tapauksissa polttaa likaa kiinni prisman pintaan. N aista syistä olisi toivottavaa l yt a täydentäviä menetelmiä prisman pinnan puhtaanapitoon.

5.1.2 Pitoisuusmittauksen periaate

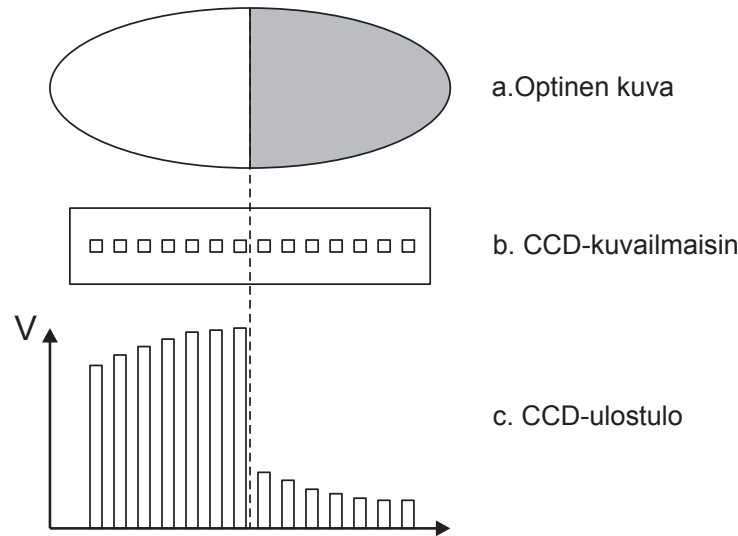
Refraktometri määrittä nesteen ainepitoisuuden mittaamalla valon etenemisnopeutta nesteessä (luku 2.1). Ty ess a käytettävän refraktometrin prismamateriaalin taitekerroin on noin 1,77, laitteen käytännön mittausalue on noin 1,32–1,54.



Kuva 10: Refraktometrin toimintaperiaate.

Kuvassa 10 on esitetty työn kohteena olevan refraktometrin toimintaperiaate. Valo ohjataan LED-valolähteestä (L) prisman (P) ja prosessinesteen (S) väliseen rajapinnalle. Kaksi prisman pinnoista (M) toimii peilin tavoin taittaen valonsäteet

kulkemaan optisen järjestelmän kannalta sopivaan suuntaan. Prismasta heijastuneet valonsäteet ohjataan linssin kautta kuvatasolle, johon muodostuu optinen kuva (ABC). Säteet alueella (A) ovat rajapinnalta kokonaisheijastuneita, kun taas säteet alueella (B) ovat vain osin heijastuneita. Tällä tavoin muodostuva optinen kuva on jaettu valoisaan alueeseen (A) ja tummaan alueeseen (B). Rajaviiva (C) näiden alueiden välillä esittää kokonaisheijastuksen rajakulman paikkaa, joka edustaa mitattavan aineen taitekerrointa.



Kuva 11: Optinen kuvantunnistus.

Kuvatasolla olevasta optisesta kuvasta muodostetaan sähköinen signaali CCD¹-kuvailmaisimen avulla (kuva 11). Kuvassa oleva pimeän ja valoisan alueen raja, eli kokonaisheijastuksen rajakulman paikka x , saadaan optisesta kuvasta signaalikäsitteilyn keinoin, ja sen sijainti ilmoitetaan prosentteina kuvailmaisimen pituudesta (niin sanottu CCD%). Taitekertoimen laskemisessa ei käytetä kokonaisheijastuksen rajakulman kulma-arvoja, mutta rajakulman paikka x on kuvan 12 mukaisesti riippuvainen rajakulmasta θ_c :

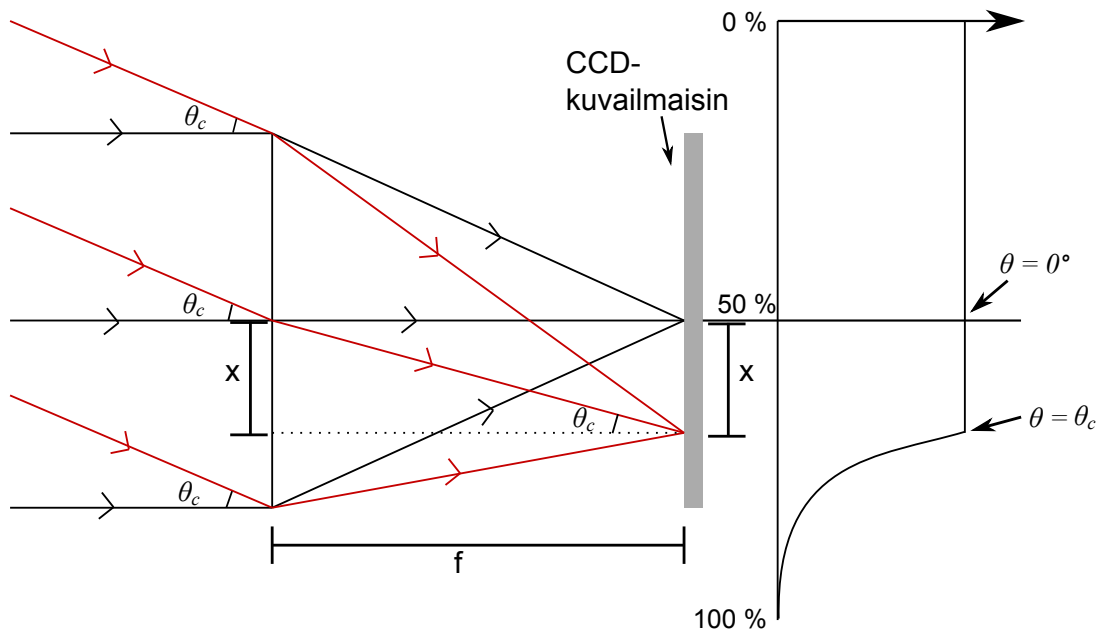
$$x = f \tan(\theta_c), \quad (12)$$

jossa f on linssin polttoväli. Kuvassa 12 on kuvattu myös muodostuvan optisen kuvan muotoa. Yhtälöiden 12 ja 4 avulla taitekerroin voidaan ratkaista x :stä. Käytännössä laskennassa käytetään kolmannen asteen polynomia, jonka kertoimet a_0 , a_1 , a_2 ja a_3 määritetään laitekohtaisesti:

$$n_n = a_0 + a_1 CCD + a_2 (CCD)^2 + a_3 (CCD)^3 \quad (13)$$

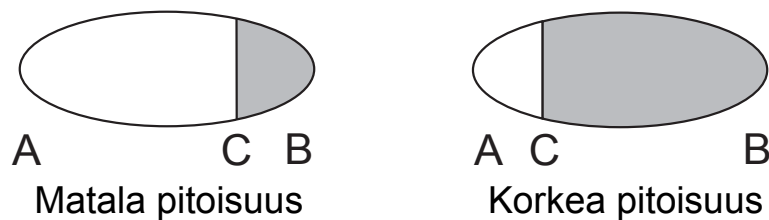
Taitekerroin riippuu liuenneista aineista, niiden pitoisuuksista, lämpötilasta sekä mittauksessa käytettävän valon aallonpituudesta. Kun nesteeseen liuenneen aineen pitoisuus suurenee, taitekerroin yleensä kasvaa. Korkeissa lämpötiloissa taitekerroin

¹CCD = charge coupled device



Kuva 12: Kokonaisheijastuksen rajakulman paikan x riippuvuus rajakulmasta θ_c .

on pienempi kuin matalimmissa lämpötiloissa. Tästä seuraa, että saatu optinen kuva vaihtelee prosessinesteen pitoisuuden muuttuessa kuvan 13 esittämällä tavalla. Kun prosessinesteen pitoisuus on matala, optisen kuvan tumma alue on kooltaan pienempi kuin valoisa alue. Kun taas prosessinesteen pitoisuus on korkea, optisen kuvan tumma alue on kooltaan suurempi kuin valoisa alue. Mittausaallonpituuden vaikutus pyritään eliminoimaan käyttämällä monokromaattista valonlähdettä. Yleensä refraktometriassa käytetään valoa, jonka aallonpituus on lähellä natriumin D-viivan aallonpituutta 589,1 nm.



Kuva 13: Optiset kuvat.

Yksinkertaisen teorian mukaan liukenemattomat partikkelit, prosessinesteen väri tai ilmakuplat nesteessä eivät vaikuta rajaviivan (C) paikkaan, koska ne eivät voi muuttaa kokonaisheijastunutta valoa. Niiden mahdollinen vaikutus näkyy pimeällä alueella, johon esimerkiksi ilmakuplat voivat heijastaa ylimääräistä valoa. Erittäin voimakkaasti absorpoivilla aineilla kokonaisheijastuskin saattaa heikentyä, koska osa kokonaisheijastuneenkin valon sähkömagneettisesta kentästä (niin sanottu evanescent field) kulkee nesteessä. Käytännön prosessinesteillä tätä ilmiötä ei

kuitenkaan havaita.

Mikäli prosessineesteessä olevat partikkelit tai ilmakuplat ovat kontaktissa tai lähikenttäetäisyydellä prisman pinnasta, prisma mittaa osittain niiden taitekerrointa. Tämä ilmiö voi tulla selvästi esille esimerkiksi emulsioiden kohdalla.

5.1.3 Koejärjestely

Kuvassa 14 on esitetty testejä varten refraktometrin kärkeen asennettava testikyvetti. Oikein asennettuna refraktometrin prisma näkyy kyvetin pohjalla. Testikyvettiin laitetaan tutkimuksissa käytettävät aineet, jolloin aineet ovat kosketuksissa prismaan. Kyvetin lämpötilaa, ja täten myös kyvetissä olevan aineen lämpötilaa, voidaan säätää vesihauteen avulla. Hauteena käytetään tietokoneohjattua Thermo Haake DC-10-haudetta. Kuvassa 14 näkyvät myös muoviputket, joiden kautta vesihauteen vesi kiertää kyvetin seinämien sisällä. Putkiin on asennettu myös hanat, joiden avulla vesikierto kyvetin sisällä voidaan hetkellisesti lopettaa sammuttamatta koko vesihauteen toimintaa.



Kuva 14: Testikyvetti.

Kyvettiin laitettavia aineita sekoitetaan kuvan 15 mukaisella sekoittimella. Aineiden kanssa kosketuksissa olevat sekoittimen osat ovat fluorimuovia. Sekoittimen rungossa on pyörivä magneetti, jonka vastinkappale on sekoitinosassa. Sekoitin asetetaan kyvetin aukkoon kuvan 16 mukaisesti. Sekoittimen ansiosta kyvetissä olevat aineet ovat jatkuvassa liikkeessä prisman läheisyydessä, mikä jäljittelee normaaleja toimintaolosuhteita prosessiympäristössä. Käytännössä kyvetti on mitoiltaan niin pieni, että prismalla oleva virtaus on huomattavasti jyrkemmin suuntaansa muutava kuin suuressa prosessiputkessa, mutta käytännön syistä kokeita ei voida tehdä suurilla ainemäärillä.

Kiteytyvää likaantumista tutkittaessa prisman ja likaavan aineen välille on saatava lämpötilagradientti. Lämpötilagradientti saadaan aikaiseksi toisen vesihauteen avulla. Testeissä käytetään Haake D8-vesihaudetta. Refraktometrin ulkokuoren ym-



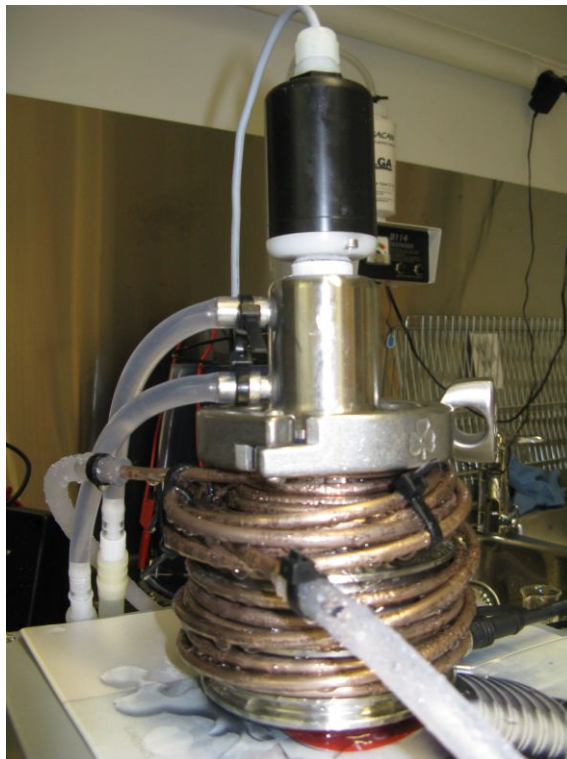
Kuva 15: Sekoitin, nesteessä oleva irrotettava sekoitinosa näkyy oikealla.



Kuva 16: Testikyvetti ja sekoitin asennettuna refraktometrin kärkeen.

pärille pyöritetään tiukasti hyvin lämpöä johtavaa kupariputkea, jonka päät yhdistetään kuvan 17 mukaisesti vesihauteen muoviletkuihin. Tällä tavalla refraktometrin rungon ja nesteen lämpötiloja voidaan säätää toisistaan riippumatta. Kun laitteen runko on nestettä viileämpi, prisman pinnalle syntyy lämpötilagradientti, jolloin olosuhteet ovat kiteytymiselle otollisia.

Optisesti kirkkaan ja tasaisen likaantumisen vaikutusta tutkitaan liimaamalla



Kuva 17: Testiasetus lämpötilagradientin aikaansaamiseksi.

prisman päälle tiiviisti teipinpalanen, jonka päälle lisätään testikyvettiin vettä. Sekoitusta ei tässä kokeessa tarvita, koska mitattava aine on homogeenista.

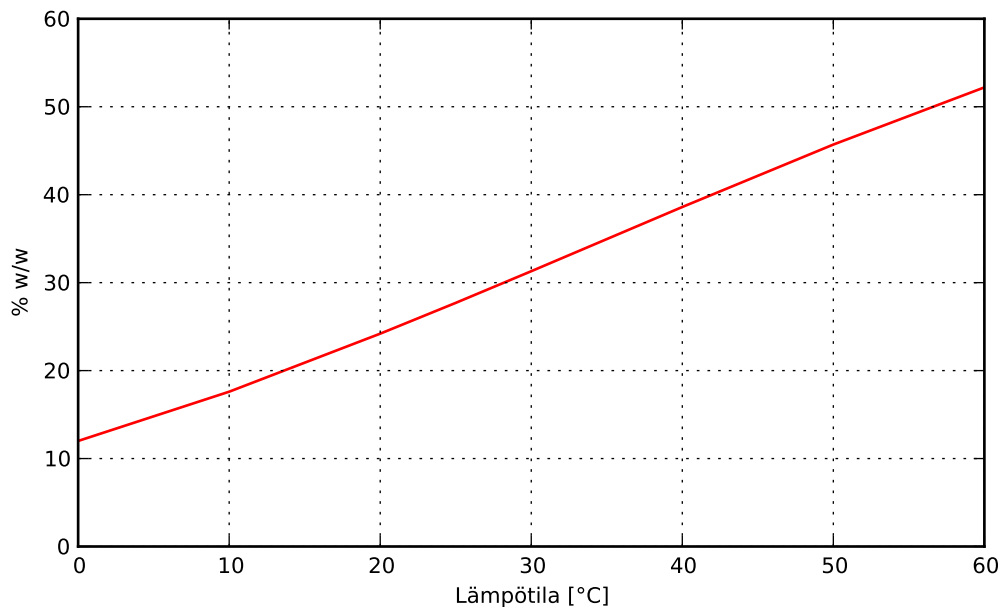
Useimmissa sovelluksissa refraktometri asennetaan prosessilinjastoon siten, että prosessinesteessä olevat prismaa likaavat partikkelit eivät painovoimasta johtuen laskeutuisi prisman pinnalle. Koejärjestelyssä prisma on kyvetin pohjalla, jolloin myös painovoima vaikuttaa likaantumiseen. Sekoittimen avulla pyritäänkin jäljittelemään normaaleja virtaavia prosessiolosuhteita sekä hidastamaan painovoiman vaikutusta likaantumiseen.

5.2 Tukimuksessa käytettävät aineet

Kolloidisten aineiden aiheuttamaa likaantumista tutkittaessa käytettävät aineet ovat kolme hienojakoista kvartsisuspensiota, hienojakoinen hiilinanoputkisuspensio sekä kolme rasvasisällöltään erilaista maitoa, kerma sekä maitojauhe. Kvartsijauheiden hiukkaskoot ovat $0,35\ \mu\text{m} - 3,50\ \mu\text{m}$, $1,2\ \mu\text{m} - 20\ \mu\text{m}$ ja $14\ \mu\text{m} - 90\ \mu\text{m}$. Hiilinanoputket ovat moniseinäisiä $0,5\ \mu\text{m} - 500\ \mu\text{m}$ pitkiä nanoputkia, joiden ulkohalkaisijat ovat $60 - 100\ \text{nm}$ ja sisähalkaisijat $5 - 10\ \text{nm}$. Käytettävät maitotuotteet ovat rasvaton maito (0 % rasvaa), kevyt maito (1,5 % rasvaa), täysmaito (3,5 % rasvaa), täysrasvainen kerma (35 % rasvaa) sekä maitojauhe (< 1 % rasvaa).

Kiteytyvää likaantumista tutkittaessa käytetään analyysilaatuista kaliumnitraattia (KNO_3). Kaliumnitraatti valittiin tutkimuksiin sen turvallisen luonteen sekä sen vahvan lämpötilasta riippuvan liukoisuuden takia. Kiteisen kaliumnitraatin taiteker-

roin huoneenlämpötilassa on 1,3582–1,3583. Kuvassa 18 on esitetty kaliumnitraatin liukoisuus veteen lämpötilan funktiona [47]. Liukoisuus on ilmoitettu painoprosentteina.



Kuva 18: Kaliumnitraatin liukoisuus lämpötilan funktiona. Liukoisuus on ilmoitettu painoprosenttina.

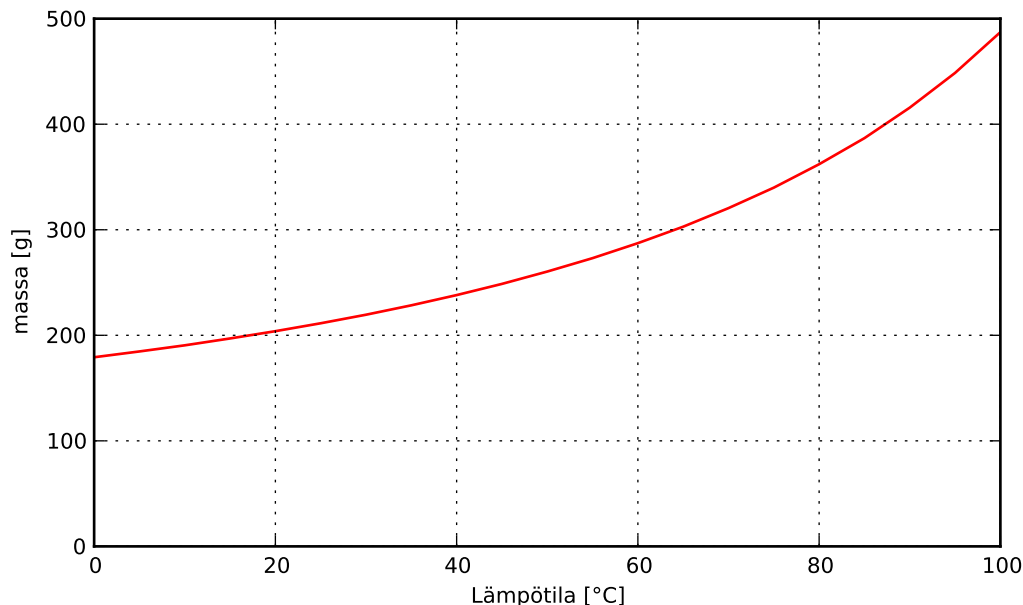
Kaliumnitraatin lisäksi kiteytyvää likaantumista pyritään saamaan aikaiseksi myös ruokosokerin eli sakkaroosin avulla. Kuvassa 19 on esitetty sakkaroosin liukoisuus lämpötilan funktiona grammoina sataan grammaan vettä liuotettuna [48].

Kvartsisuspension, hiilisuspension, maitotuotteiden, kaliumnitraatin sekä sakkaroosin lisäksi kokeellisessa osassa käytetään prisman päällä tavallista kirkasta Scotch Magic toimistoteippiä, sekä mustaa valoa läpäisemätöntä teippiä (Nitto).

5.3 Tutkimusmenetelmät

Tässä diplomityössä pääasiallinen tutkimusmenetelmä on edellä kuvattujen koejärjestelyjen avulla refraktometriltä saatavien mittaustulosten tarkastelu. Refraktometriltä saadaan sekunnin välein CCD-kuvailmaisimelta tuleva 3648 pikseliä käsittävä optinen raakakuva. Tässä työssä esitetyissä raakakuvissa x-akselilla on pikselin sijainti ja y-akselilla valon intensiteetti. Kumpikin suure on normeerattu välille [0, 1]. Lisäksi laitteelta saadaan useita kuvasta laskettuja parametrejä ja muuta diagnostiikkatietoa. Näitä parametrejä ovat muun muassa taitekerroin, pitoisuus, laatukerroin QF (engl. *quality factor*), led-arvo, mA-ulostulo, suhteellinen kosteus, anturin kärjen lämpötila, anturin elektroniikan lämpötila, CCD_%-arvo sekä laitteen kuvankäsittelyalgoritmien arvioima mittauksen tila.

Tutkimustyön kannalta tärkeimmät diagnostiikka-arvot ovat CCD_%, QF ja led. Näistä CCD_% kertoo kuvankäsittelyn määrittämän kriittisen rajakulman sijainnin

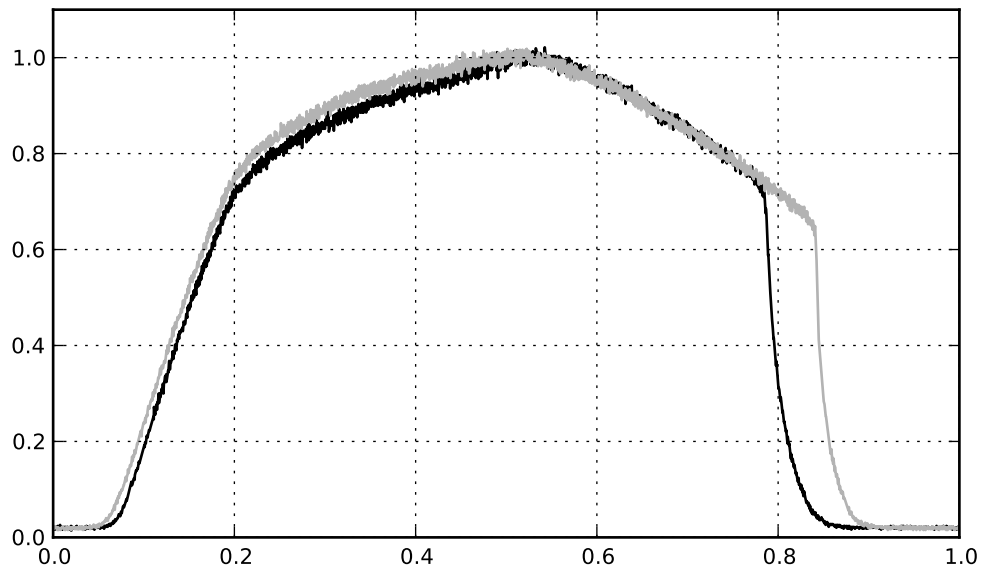


Kuva 19: Sakkarosiini liukoisuus lämpötilan funktiona. Liukoisuus on esitetty grammoina sataan grammaan vettä liuotettuna.

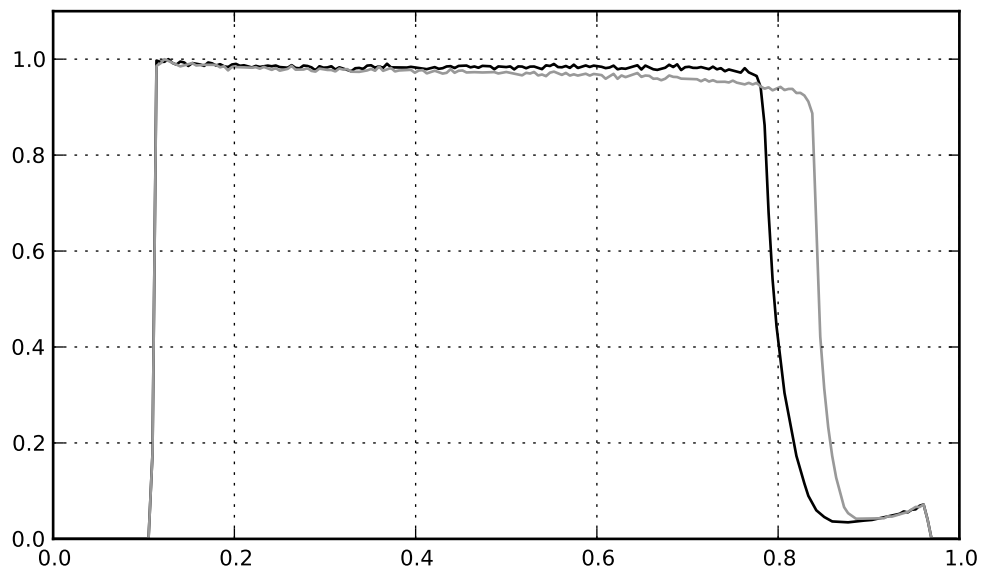
kuvailmaisimella prosentteina kuvailmaisimen pituudesta. QF on arvio kuvan jyrkkyydestä välittömästi kriittisen rajakulman pimeällä puolella. Tyypillisesti pimeälle puolelle heijastuva ylimääräinen valo laskee QF-arvoa. Led-arvo kertoo valonlähteen intensiteetin. Koska valonlähteen intensiteettiä säädetään siten, että kuvan korkein kohta on vakiokorkeudella, kasvava led-arvo indikoi absorption lisääntyvän. Led ja QF eivät pysy vakioina jos varjon paikka muuttuu, joten niitä voidaan käyttää vain suhteellisina mittareina.

Optisen raakakuvan lisäksi laite tuottaa myös käsiteltyä optista kuvaa, jossa laiteyksilön optisia ominaisuuksia on kompensoitu. Tämä kuva on visuaalisesti helpompi tulkittava, mutta siinä on lähennetty kuvainformaatiota keskiarvoistamalla. Tästä syystä tulosten tarkastelussa on hyödyllisempää käyttää raakakuvaa. Kuvassa 20 on havainnollistettu, miten raakakuva muuttuu taitekertoimen muuttuessa. Kuvassa musta käyrä esittää korkeampaa taitekerrointa ja harmaa käyrä matalampaa taitekerrointa. Taitekertoimen kasvaessa kuvassa näkyvä rajakohta siirtyy vasemmalle. Kuvassa 21 puolestaan on raakakuvasta muodostettu käsitelty keskiarvoistettu optinen kuva samassa tilanteessa.

Prisman likaantumisen vaikutusta raakakuvaan on havainnollistettu kuvassa 22. Kuvassa musta käyrä esittää raakakuvaa tilanteessa, jossa prisma on likaantunut ja harmaa käyrä tilannetta, jossa prisma ei ole likaantunut. Likaantuminen näkyy optisessa kuvassa kuvan oikean puolen terävän kulman pyöristymisenä.



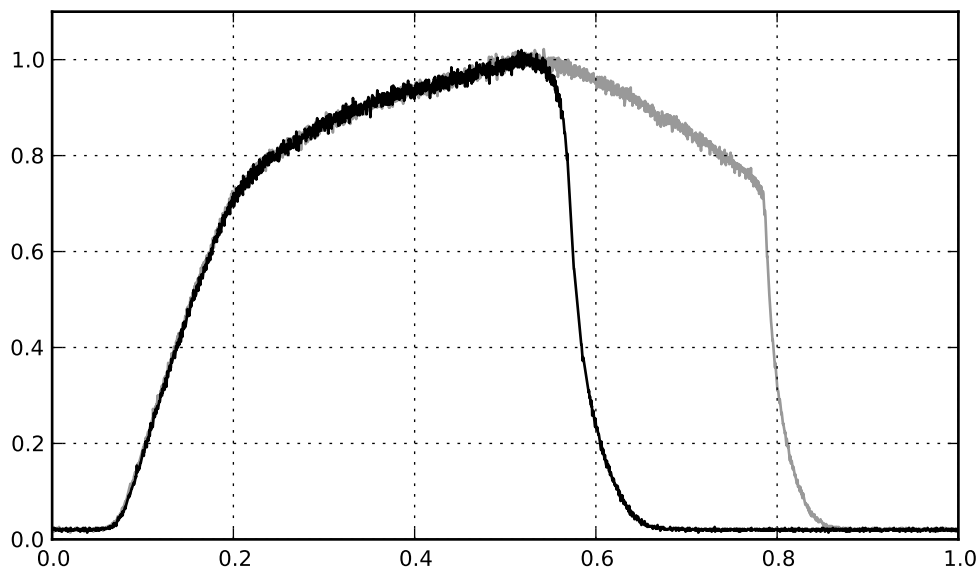
Kuva 20: Optisen raakakuvan muoto taitekertoimen muuttuessa. Musta käyrä kuvaa korkeampaa taitekerrointa ja harmaa käyrä matalampaa taitekerrointa.



Kuva 21: Raakakuvasta muodostetun keskiarvoistetun optisen kuvan muoto taitekertoimen muuttuessa. Musta käyrä kuvaa korkeampaa taitekerrointa ja harmaa käyrä matalampaa taitekerrointa.

5.4 Työn suorittaminen

Näytteiden punnitsemisessa käytetään vaakaa, joka ilmoittaa massan 0,1 mg tarkkuudella. Mittaukset suoritetaan seuraavaksi kuvattavassa järjestyksessä:



Kuva 22: Optisen raakakuvan muoto likaisen sekä puhtaan prisman tapauksessa. Musta käyrä esittää raakakuvaa tilanteessa, jossa prisma on likaantunut ja harmaa käyrä tilannetta, jossa prisma ei ole likaantunut. Likaantuminen näkyy tässä tapauksessa siinä, että valoisan alueen raja on siirtynyt hyvin selvästi vasemmalle (korkean taitekertoimen likakerros) ja muutosalueen vasen reuna (ylänurkka) on pyöristynyt voimakkaasti.

1. Kvartsisuspensio

Kvartsisuspensio koostuu kvartsijauheesta ja ionivaihdetusta (DI) vedestä. Kvartsisijauheiden hiukkaskoot ovat $0,35\ \mu\text{m} - 3,50\ \mu\text{m}$, $1,2\ \mu\text{m} - 20\ \mu\text{m}$ ja $14\ \mu\text{m} - 90\ \mu\text{m}$. Jokaista hiukkaskokoa testataan kolmella eri kvartsipitoisuudella, jotka ovat 0,1 %, 1 % ja 10 % näytteen kokonaismassasta. Näytteen kokonaismassa on 5 g. Mittauksia on yhteensä 9 kappaletta ja mittaustuloksia ja optista kuvaa tallennetaan jokaisessa mittauksessa yhden tunnin ajan. Ennen mittauksen aloittamista testikyvettä lämpötilaa säättävä vesihaude asetetaan lämpötilaan $25\ ^\circ\text{C}$. Lämpötila pidetään muuttumattomana koko mittauksen ajan. Mittaus aloitetaan laittamalla testikyvettiin mitattu vesimäärä, jonka jälkeen käynnistetään kuvan- ja tiedontalteenotto. Tämän jälkeen testikyvettiin lisätään mitattu määrä kvartsijauhetta ja lopuksi sekoitin asetetaan paikoilleen. Jokaisen mittauksen päättyessä kyvetti ja refraktometrin kärki puhdistetaan huolellisesti.

2. Hiilisuspensio

Hiilisuspensio koostuu hiilinanoputkista ja DI-vedestä. Hiilinanoputket ovat moniseinäisiä, joiden ulkohalkaisijat ovat $60\ \text{nm} - 100\ \text{nm}$, sisähalkaisijat $5\ \text{nm} - 10\ \text{nm}$ ja pituudet $0,5\ \mu\text{m} - 500\ \mu\text{m}$. Hiilinanoputkia testataan kolmella eri pitoisuudella, jotka ovat 0,1 %, 1 % ja 10 % näytteen kokonaismassasta. Näytteen kokonaismassa on 5 g. Mittauksia on yhteensä kolme kappaletta ja mittaus-

tuloksia ja optista kuvaa talletetaan jokaisessa mittauksessa yhden tunnin ajan. Ennen mittausten aloittamista testikyvettin lämpötilaa säätävä vesihau- de asetetaan lämpötilaan 25 °C. Lämpötila pidetään muuttumattomana koko mittauksen ajan. Mittaus aloitetaan laittamalla testikyvettiin mitattu vesi- määrä, jonka jälkeen käynnistetään kuvan- ja tiedontalteenotto. Tämän jäl- keen testikyvettiin lisätään mitattu määrä hiilinanoputkia ja lopuksi sekoitin asetetaan paikoilleen. Jokaisen mittauksen päättyessä kyvetti ja refraktomet- rin kärki puhdistetaan huolellisesti.

3. Maitotuotteet

Mittauksissa käytettävät maitotuotteet ovat rasvaton maito, kevyt maito, täys- maito, kerma ja maitojauhe. Jokainen näyte painaa 5 g. Maitojauhetta luku- nottamatta jokaista tuotetta testataan kolmessa eri lämpötilassa, jotka ovat 5 °C, 10 °C ja 15 °C. Nämä lämpötilat vastaavat maitoprosesseissa vallitsevia lämpötiloja. Lämpötilat saadaan aikaiseksi säätämällä testikyvettin vesihau- teen lämpötilaa. Maitojauhetta testataan lämpötilassa 60 °C, sillä prosesseis- sa refraktometri mittaa maitojauheen pitoisuutta haihdutusvaiheessa, jolloin lämpötila on suhteellisen korkea. Maitojauhetta testataan pitoisuudella 55 % (55 massa-% maitojauhetta, 45 massa-% vettä), ja sitä testataan lämpötila- gradientilla sekä ilman lämpötilagradienttiä. Lämpötilagradientti prisman ja näytteen välille saadaan aikaiseksi säätämällä refraktometrin ulkokuoren läm- pötilaa säätävä haude lämpötilaan 4 °C ja testikyvettin lämpötilaa säätävä hau- de lämpötilaan 60 °C.

Lämpötilagradientilla tehtävät mittaukset tehdään sekoittimella sekä ilman sekoitinta. Muut mittaukset tehdään vain sekoittimen kanssa. Mittauksia on yhteensä 15 kappaletta ja mittaustuloksia ja optista kuvaa talletetaan jo- kaisessa mittauksessa yhden tunnin ajan. Mittaus aloitetaan laittamalla testi- kyvettiin mitattu määrä näytettä, jonka jälkeen käynnistetään kuvan- ja tie- dontalteenotto. Jokaisen mittauksen päättyessä kyvetti ja refraktometrin kärki puhdistetaan huolellisesti.

4. Kaliumnitraatti

Kaliumnitraattiliuosnäytteet koostuvat kaliumnitraattisuolajauheesta sekä DI- vedestä. Kaliumnitraattiliuoksia mitataan kolmella eri pitoisuudella, jotka ovat 27,7 %, 31,3 % ja 38,6 % koko näytteen massasta. Nämä liukoisuudet vastaa- vat kaliumnitraatin liukoisuuksia lämpötiloissa 25 °C, 30 °C ja 40 °C. Jokaista näytettä tehdään kaksi samanlaista kappaletta, jotta jokaisella liukoisuudella voidaan mitata arvoja sekä sekoittimen kanssa että ilman sekoitinta. Ilman sekoitinta tehtävissä mittauksissa sekoittimen pyörivä osa poistetaan, jolloin sekoitin ainoastaan estää ulkoapäin tulevan valon pääsyn prismalle.

Kaliumnitraattinäytteitä valmistetaan siis yhteensä 6 kappaletta siten, että kunkin näytteen kokonaisuudessa on 5 g. Testikyvettin lämpötilaa säätävä ve- sihaude säädetään aluksi 60 °C:een ja refraktometrin ulkokuoren lämpötilaa säätävä vesihau- de säädetään koko mittauksen ajaksi 4 °C:een. Mittaus aloite- taan käynnistämällä kuvan- ja tiedontalteenotto. Tämän jälkeen testikyvettiin

kaadetaan mitattu vesimäärä, jonka jälkeen lisätään suola. Suolaliuos sekoitetaan huolellisesti, jotta suola liukenee kokonaan veteen. Testikyvettin lämpötilaa säätävä haude kytketään automaattiohjaukselle, joka laskee lämpötilaa ensin tasaisesti $60\text{ }^{\circ}\text{C}$:sta $15\text{ }^{\circ}\text{C}$:een 105 minuutissa, ja tämän jälkeen nostaa lämpötilaa $15\text{ }^{\circ}\text{C}$:sta takaisin $60\text{ }^{\circ}\text{C}$:een 105 minuutissa. Tämä toistetaan jokaiselle kuudelle näytteelle. Jokaisen mittauksen päättyessä kyvetti ja refraktometrin kärki puhdistetaan huolellisesti.

5. Sakkarooosi

Sakkarooosinäytteet koostuvat DI-vedestä sekä sakkarooosista. Näytteet valmistetaan kuumentamalla 50 g vettä kiehumispisteeseen, jonka jälkeen siihen lisätään 150 g sakkarooosia. Tämä vastaa kylläistä sakkarooosiliuosta lämpötilassa $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Näytteitä valmistetaan yhteensä kaksi kappaletta, joista toista testataan ilman sekoitinta ja toista sekoittimen kanssa.

Testikyvettin lämpötilaa säätävä vesihaude säädetään aluksi $60\text{ }^{\circ}\text{C}$:een ja refraktometrin ulkokuoren lämpötilaa säätävä vesihaude säädetään koko mittauksen ajaksi $4\text{ }^{\circ}\text{C}$:een. Mittaus aloitetaan käynnistämällä kuvan- ja tiedontalteenotto. Tämän jälkeen hyvin sekoitettua kuumaa näytettä kaadetaan mahdollisimman nopeasti 5 g mittakyvettiin. Testikyvettin lämpötilaa säätävä haude kytketään automaattiohjaukselle, joka laskee lämpötilaa ensin tasaisesti $60\text{ }^{\circ}\text{C}$:sta $15\text{ }^{\circ}\text{C}$:een 105 minuutissa, ja tämän jälkeen nostaa lämpötilaa $15\text{ }^{\circ}\text{C}$:sta takaisin $60\text{ }^{\circ}\text{C}$:een 105 minuutissa. Jokaisen mittauksen päättyessä kyvetti ja refraktometrin kärki puhdistetaan huolellisesti.

6. Kirkas teippi

Mittauksessa prisman päälle liimataan tiiviisti läpinäkyvä teipinpalanen. Teipinpalan päälle lisätään testikyvettiin DI-vettä, jonka jälkeen sekoitin ilman pyörivää osaa asetetaan kyvetin päähän estämään ulkoapäin tulevan valon pääsy prismalle. Kuvan- ja tiedontalteenottoa suoritetaan yhden minuutin ajan.

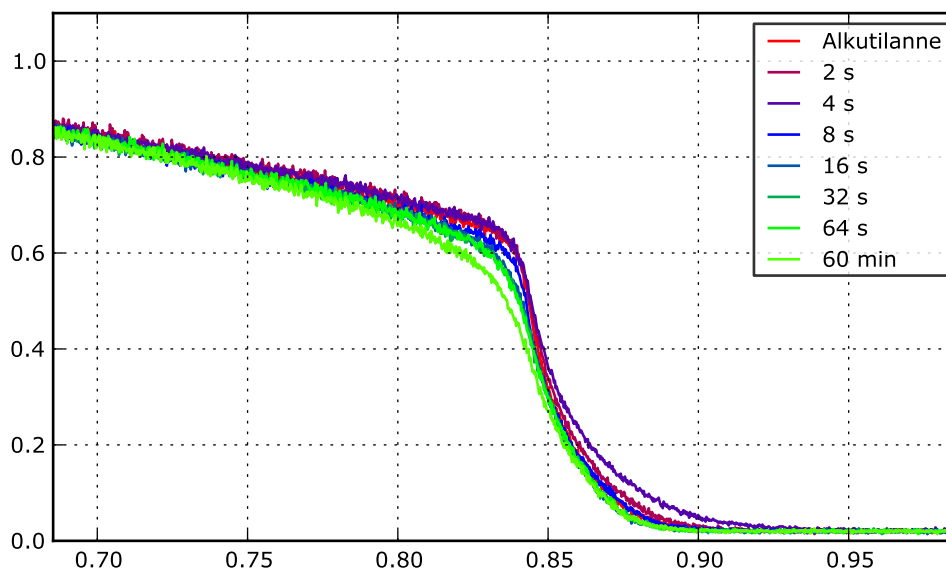
7. Musta teippi

Koe suoritetaan muuten samalla tavalla kuin kirkkaan teipin tapauksessa, mutta nyt käytetään mustaa teippiä, joka ei päästä valoa lävitseen.

6 Tulokset

6.1 Kvartsisuspensio

Kvartsisuspensioiden aiheuttamaa prisman likaantumista tutkittiin kolmella eri hiukkaskoon omaavalla kvartsijauheella. Hiukkaskooltaan $1,2\ \mu\text{m} - 20\ \mu\text{m}$ olevan kvartsijauheen testaus ei onnistunut, kun sen pitoisuus oli 10 % näytteen kokonaismassasta. Refraktometri ei saanut tulkittua näytteestä tulevaa optista kuvaa. Jokaisesta hiukkaskoosta ja pitoisuudesta muodostettiin optiset raakakuvat (kuvat 23–28), joihin jokaiseen piirrettiin käyrät ajanhetkiltä 0 s (alkutilanne), 2 s, 4 s, 8 s, 16 s, 32 s, 64 s ja 3600 s. Lisäksi kuvat tarkennettiin CCD-kuvailmaisimen normeeratuille pikseleille 0,7–1. Tässä työssä esitetään hiukkaskoon $14\ \mu\text{m} - 90\ \mu\text{m}$ optinen raakakuva vain pitoisuudella 1 %, sillä kuvista havaittavat muutokset ovat hyvin samanlaisia kaikilla pitoisuuksilla.

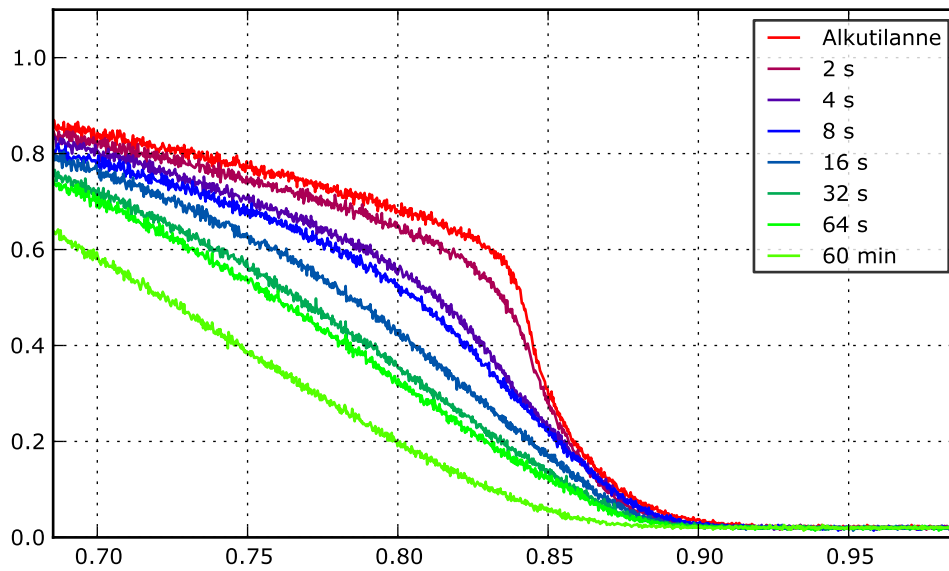


Kuva 23: Optinen raakakuva. Hiukkaskoko $14\ \mu\text{m} - 90\ \mu\text{m}$, pitoisuus 1 %.

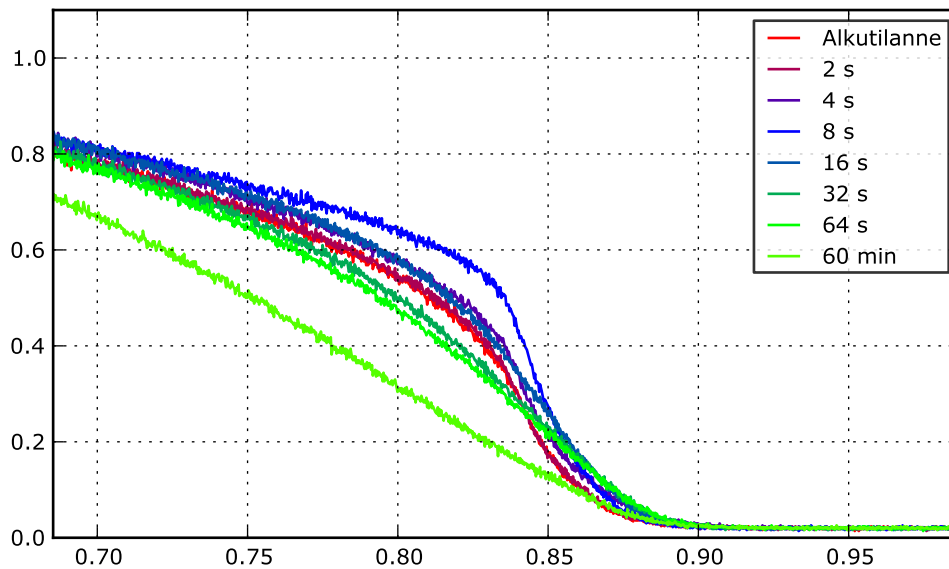
Eri hiukkaskokojen sekä eri pitoisuuksien vaikutukset optiseen kuvaan ajan funktiona on koottu kuvaan 29. Kuva on muodostettu CCD-kuvailmaisimen kohdalta 0,827, ja siinä on x-akselilla aika sekunteina ja y-akselilla valon normeerattu intensiteetti kyseisessä kohdassa. Kyseinen kohta on valittu sitä varten, että siinä kohdassa likaantumisen aiheuttamat muutokset ovat selvimmillään.

Kuvassa 30 on esitetty eri kokoisten kvartsihiukkasten ja eri pitoisten kvartsisuspensioiden QF-arvoja ajan funktiona. Kahden pienimmän hiukkaskoon QF-käyrät on esitetty alemmassa kuvassa suurennettuina tarkastelun helpottamiseksi.

Kvartsijauheet aiheuttavat jokaisella hiukkaskoolla ja pitoisuudella muutoksia optiseen kuvaan. Optisten kuvien oikea puoli alkaa pyöristyä jo parissa sekunnissa kvartsijauheen lisäämisen jälkeen. Tämä optisesta kuvasta havaittava prisman



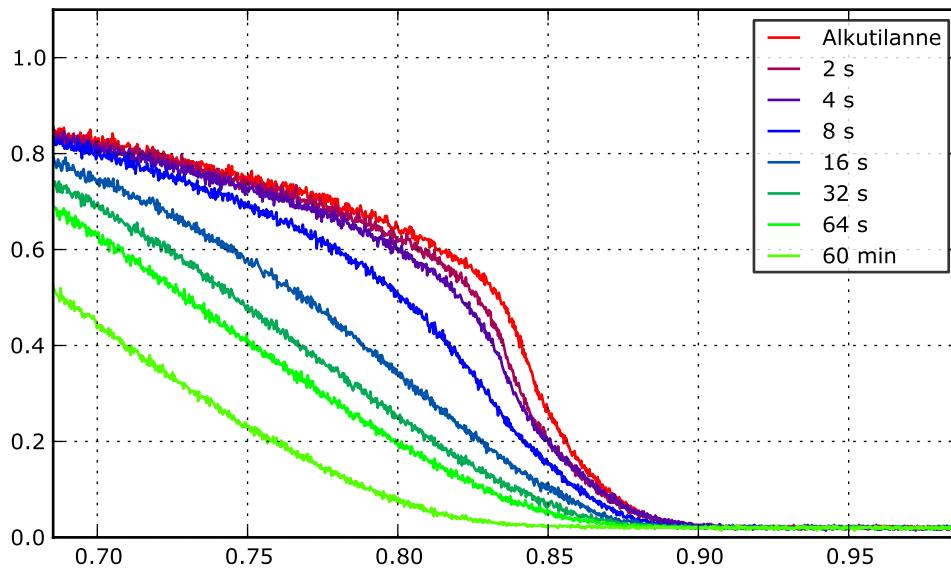
Kuva 24: Optinen raakakuva. Hiukkaskoko $1,2\ \mu\text{m} - 20\ \mu\text{m}$, pitoisuus $0,1\ \%$.



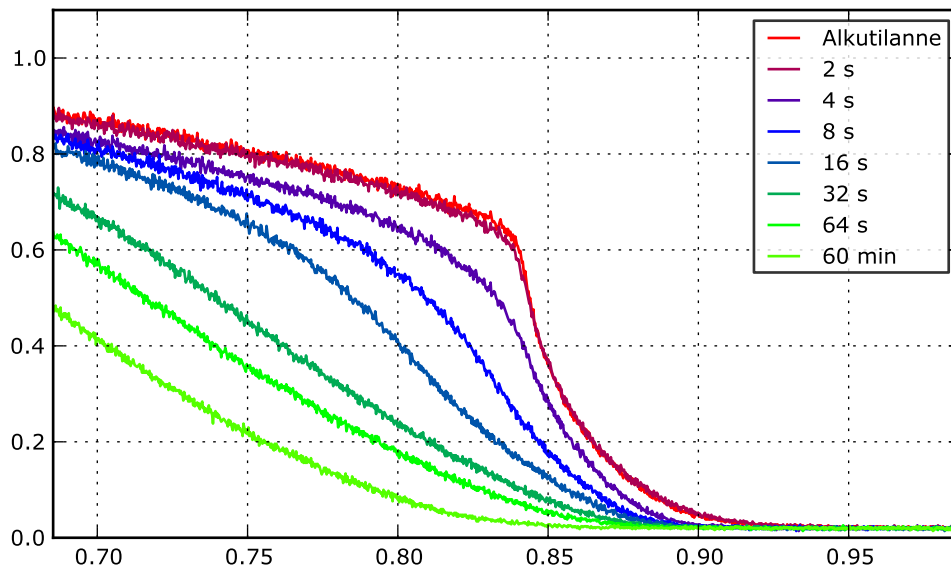
Kuva 25: Optinen raakakuva. Hiukkaskoko $1,2\ \mu\text{m} - 20\ \mu\text{m}$, pitoisuus $1\ \%$.

pinnan peittymisen määrä ja nopeus on riippuvainen kvartsihiukkasten koosta ja pitoisuudesta.

Suurin hiukkaskoko $14\ \mu\text{m} - 90\ \mu\text{m}$ aiheuttaa vähiten muutoksia kuviin. Suurimman hiukkaskoon optiset kuvat ovat hyvin samanlaisia kaikilla pitoisuuksilla. Kuvasta 29 voidaan nähdä, että suurimman hiukkaskoon aiheuttamat muutokset ovat samanlaisia pitoisuuksilla $1\ \%$ ja $0,1\ \%$. Näillä pitoisuuksilla intensiteetti alkaa laskea

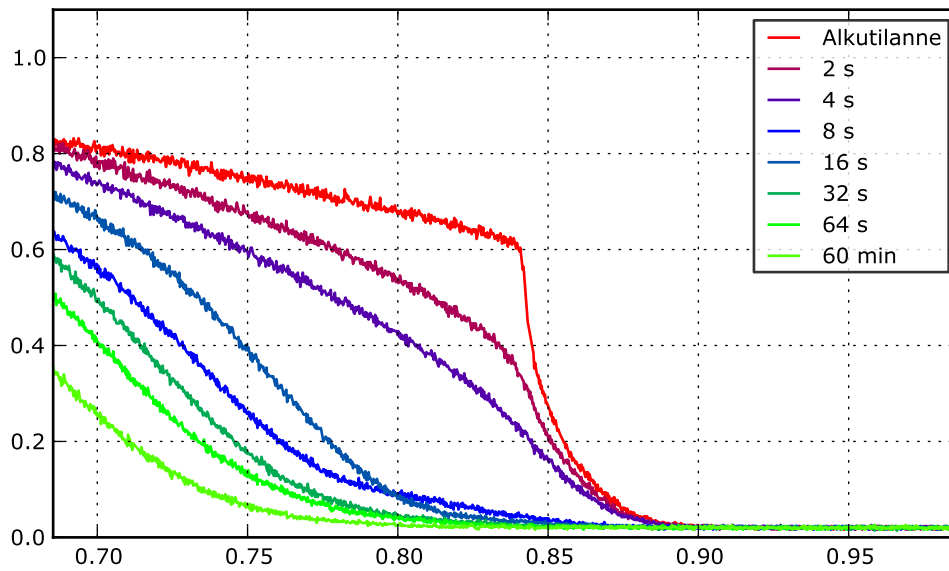


Kuva 26: Optinen raakakuva. Hiukkaskoko $0,35\ \mu\text{m} - 3,5\ \mu\text{m}$, pitoisuus $0,1\ \%$.

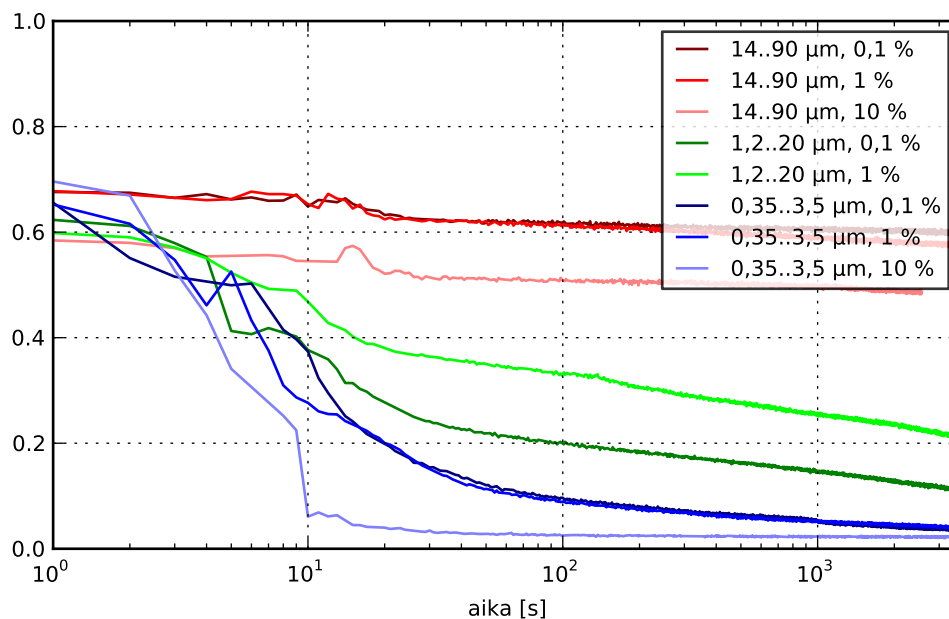


Kuva 27: Optinen raakakuva. Hiukkaskoko $0,35\ \mu\text{m} - 3,5\ \mu\text{m}$, pitoisuus $1\ \%$.

ajanhetkellä noin 10 s. Kuvasta 29 voidaan myös nähdä, että hiukkaskoon $14\ \mu\text{m} - 90\ \mu\text{m}$ $10\ \%$:n suspension intensiteettikäyrä alkaa laskea jo ajanhetkellä noin 4 s. Tämä tarkoittaa sitä, että suuremman pitoisuuden omaavan hiukkaskoon $14\ \mu\text{m} - 90\ \mu\text{m}$ kvartsisuspensio aiheuttaa nopeammin muutoksia optiseen kuvaan kuin pienemmän pitoisuuden omaavat kvartsisuspensiot. Kuvasta 30 voidaan havaita, että hiukkaskoolla $14\ \mu\text{m} - 90\ \mu\text{m}$ QF-arvo on sitä pienempi, mitä suurempi pitoisuus on



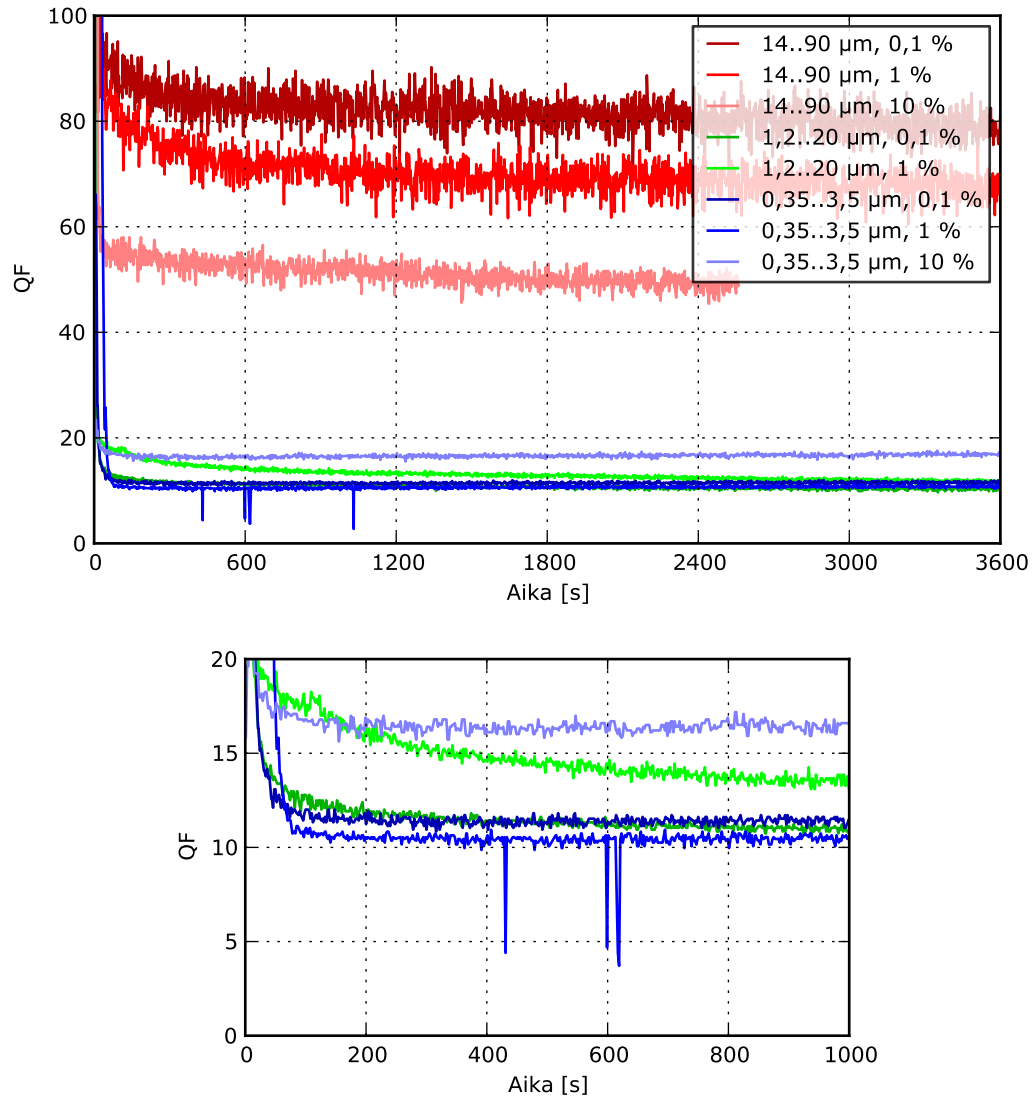
Kuva 28: Optinen raakakuva. Hiukkaskoko $0,35\ \mu\text{m} - 3,5\ \mu\text{m}$, pitoisuus 10 %.



Kuva 29: CCD-kuvailmaisimen kohdalle 0,827 osuva valon intensiteetti ajan funktiona eri kokoisille hiukkasille sekä eri pitoisuuksille.

kyseessä. Yleisesti kaikkien kolmen pitoisuuden QF-arvot putosivat huomattavasti lyhyessä ajassa.

Hiukkaskoon $1,2\ \mu\text{m} - 20\ \mu\text{m}$ omaavan kvartsisuspension testaus ei onnistunut pitoisuudella 10 %. Refraktometri ei saanut tulkittua näytteestä tulevaa optista kuvaa. Optisista raakakuvista (kuvat 24 ja 25) voidaan selvästi havaita, että hiukkaskoon



Kuva 30: Eri kvartsihiukkaskokojen ja pitoisuuksien QF-arvojen vertailua ajan funktiona. Pienimmässä kuvassa kahden pienimmän hiukkaskokoluokan QF-arvot tarkennettuna.

1,2 μm – 20 μm kvartsisuspensiot muuttavat optista kuvaa paljon merkittävämmiin kuin suuremman hiukkaskoon kvartsisuspensiot. Pitoisuudella 0,1 % hiukkaskoon 1,2 μm – 20 μm kvartsisuspension intensiteettikäyrä (kuva 29) alkaa laskea ajanhetkestä 2 s alkaen, eli prisman peittyminen alkaa näkyä optisessa kuvassa nopeasti kvartsi jauheen lisäämisen jälkeen. Pitoisuudella 1 % intensiteettikäyrä alkaa laskea samalla hetkellä (2 s), mutta ei saavuta millään ajanhetkellä niin matalia intensiteettilukemia kuin 0,1 %:n suspensio.

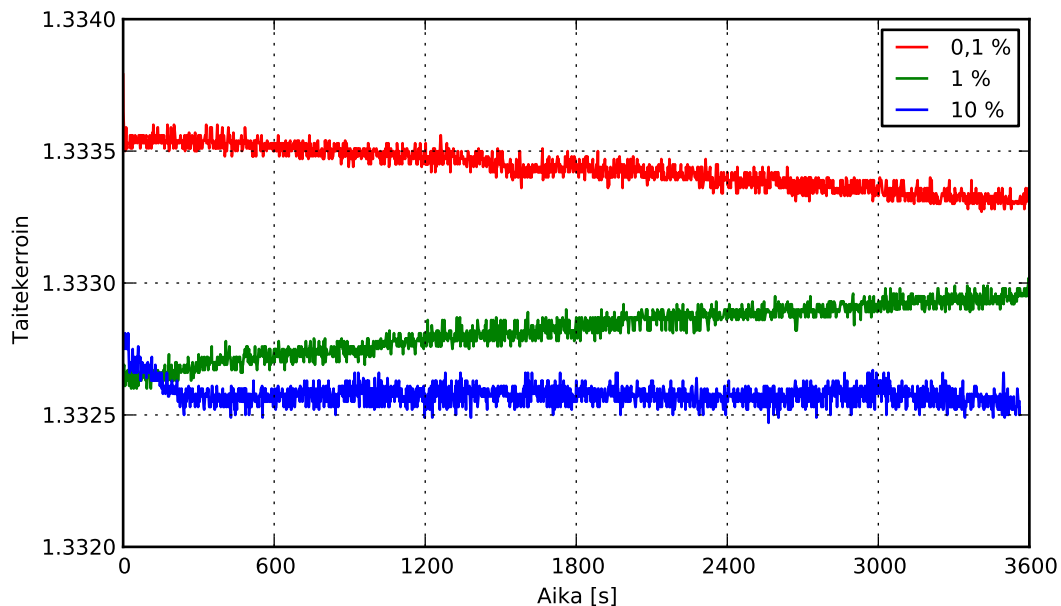
Mielenkiintoista on myös se, miten pitoisuudella 1 % hiukkaskoon 1,2 μm – 20 μm optiseen kuvaan alkaa tulla lisää valoa tummalle puolelle samaan aikaan kun kuva alkaa laskeutua valoisalla puolella.

Hiukkaskokoluokan 0,35 μm – 3,5 μm kvartsisuspensioiden intensiteettikäyrät (ku-

va 29) jokaisella pitoisuudella alkavat laskeutua heti ajanhetkellä 1-2 s alkaen, eli prisman päälle kerrostuneet hiukkaset voidaan havaita heti optisesta kuvasta. Ajanhetkellä 3600 s matalin intensiteettikäyrä on 10 %:n suspensiolla. Nopein intensiteetin muutos on tapahtunut ensimmäisen 10 s aikana, jonka jälkeen intensiteetti ei enää merkittävästi muutu. Pitoisuudella 1 % ja 0,1 % käyrät käyttäytyvät suhteellisen samalla tavalla, etenkin ajanhetkellä 3600 s käyrät ovat aivan kiinni toisissaan. Optiset raakakuvat (26, 27 ja 28) muuttuvat sitä enemmän ajanhetkeen 3600 s mennessä, mitä suurempi pitoisuus on kyseessä.

6.2 Hiilisuspensio

Hiilisuspensioiden aiheuttamaa prisman likaantumista tutkittiin kolmella eri hiilipitoisuudella. Kuvassa 31 on esitetty eri pitoisten hiilisuspensioiden indikoituja taitekertoimia ajan funktiona.



Kuva 31: Hiilisuspensioiden taitekertoimet eri pitoisuuksilla ajan funktiona.

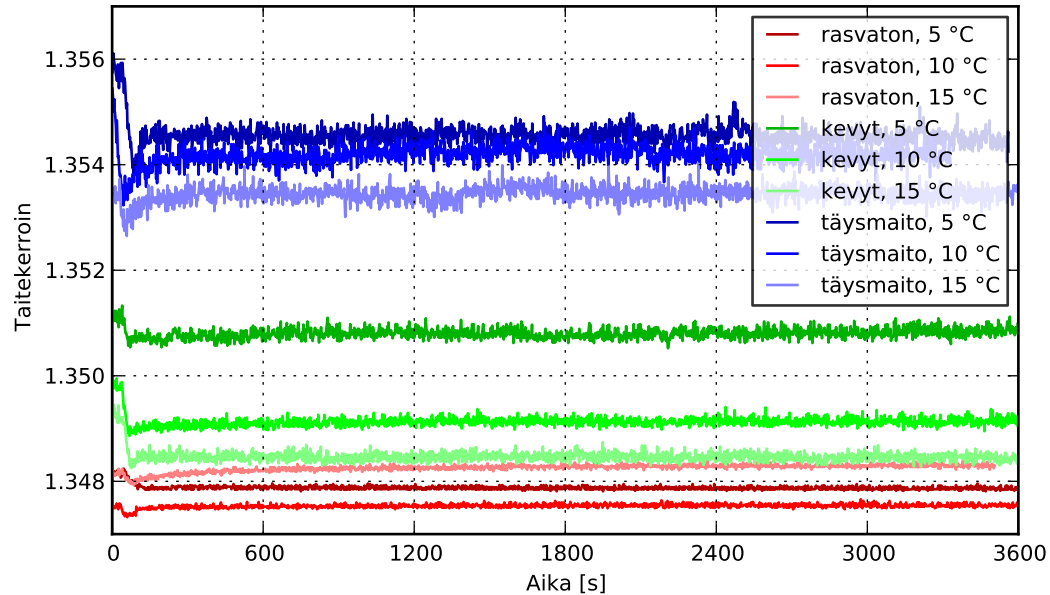
Taitekertoimet pysyvät hyvin muuttumattomina jokaisella pitoisuudella, muutokset ovat kaikkiaan hyvin pieniä. Taitekertoimet ovat lisäksi sitä suuremmat, mitä pienempi pitoisuus on kyseessä. Optisissa raakakuvissa ei voida havaita muutoksia. Myös QF-käyrät ovat tasaiset jokaisella pitoisuudella.

6.3 Maitotuotteet

Maitotuotteiden aiheuttamaa prisman likaantumista tutkittiin rasvattomalla maidolla, kevytmaidolla, täysmaidolla, kermalla sekä maitojauheen ja veden seoksella.

6.3.1 Rasvaton maito, kevytmaito ja täysmaito

Rasvaton maito, kevyt maito ja täysmaito eivät muuta mittauksissa optista kuvaa. Jokaisen maidon QF-arvot ovat hyvin muuttumattomia. Lisäksi eri maidoilla mitatut taitekertoimet, ja niin ollen myös pitoisuudet, pysyvät muuttumattomina mittauksen ajan (kuva 32).

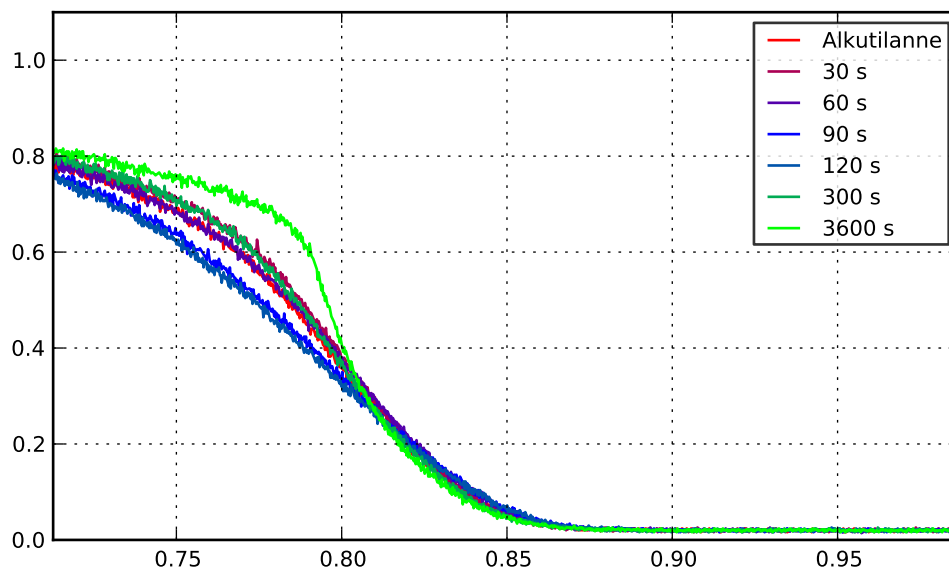


Kuva 32: Maitojen taitekertoimien vertailua.

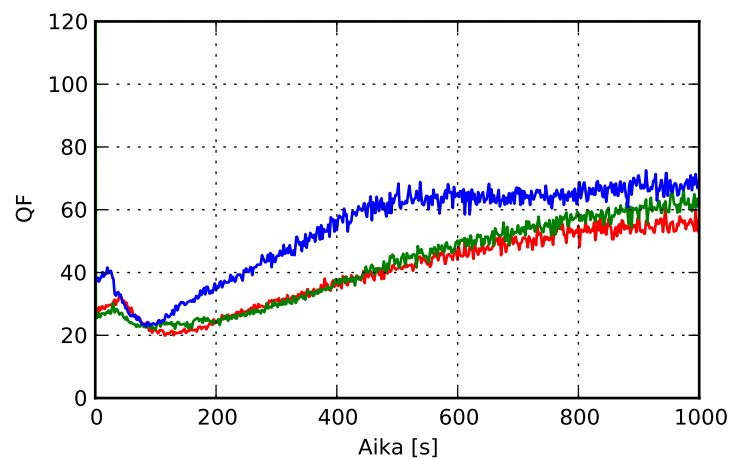
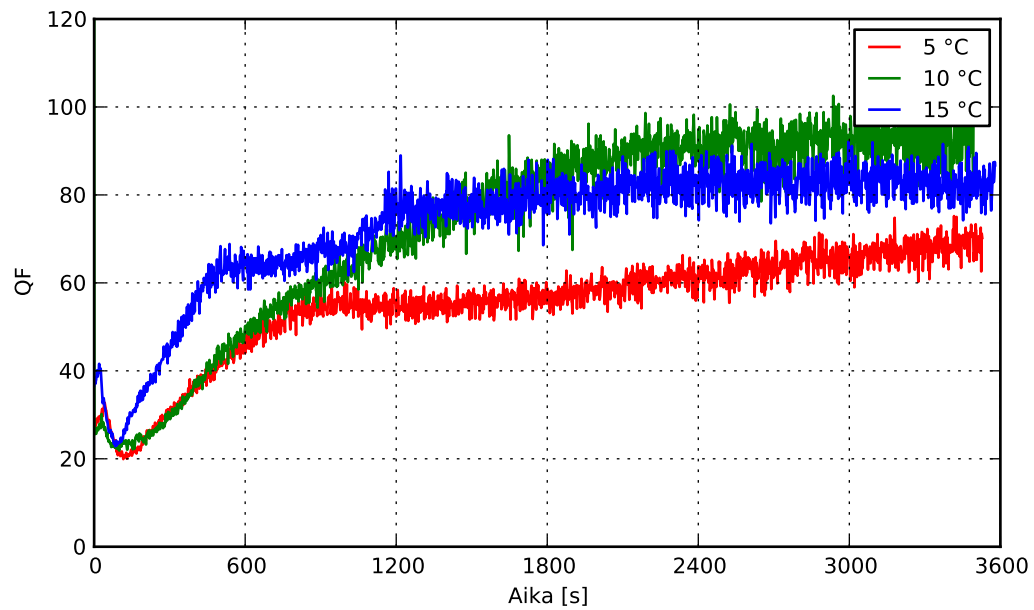
6.3.2 Kerma

Kuvassa 33 on esitetty 5 °C:n lämpötilassa olevan kerman kuvailmaisimelle 0,7–1 tarkennettu kuva. Optiset kuvat lämpötiloissa 10 °C ja 15 °C ovat hyvin samanlaisia kuin lämpötilassa 5 °C.

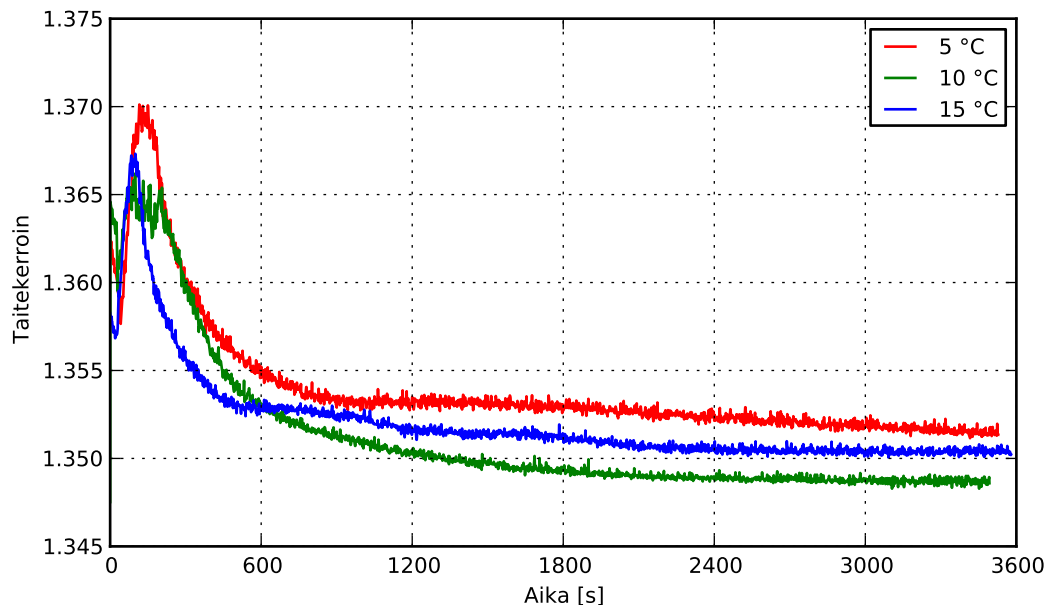
QF-käyrät kaikissa kolmessa lämpötilassa käyttäytyvät samalla tavalla (kuva 34). Ensin QF-arvot nousevat noin 20 sekunnin ajan, jonka jälkeen ne laskevat ajanhetkeen noin 100 sekuntia asti. Tämän jälkeen jokainen käyristä alkaa nousta ensin jyrkästi, ja ajanhetkellä noin 1000 sekuntia nousu tasaantuu. Optisista raakakuvista (kuva 33) voidaan myös havaita, miten niiden laatu heikkenee alussa, mutta testin lopussa 3600 sekunnin kohdalla optinen raakakuva on erittäin hyvä.



Kuva 33: Optinen raakakuva. Kerma, 5 °C.



Kuva 34: Kerman QF-käyrät ajan funktiona eri lämpötiloissa. Alempana on tarkennettuna käyrän kohta ajanjaksolla 0–1000 s.



Kuva 35: Kerman taitekertoimien muutokset ajan funktiona eri lämpötiloissa ajanjaksolla 0–1000 s.

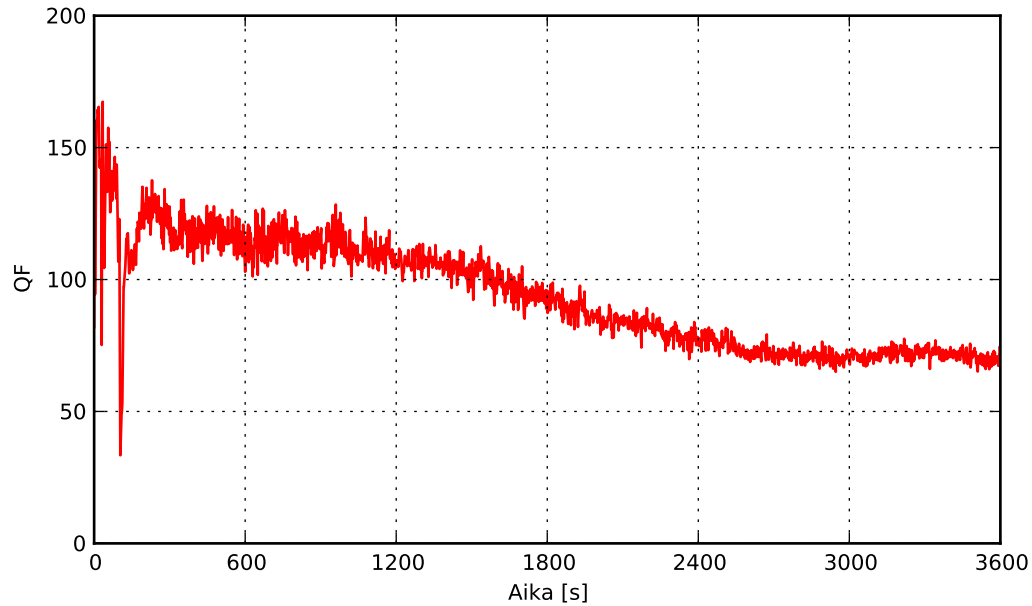
Kerman taitekertoimet jokaisessa lämpötilassa alkavat kasvaa suunnilleen samaan aikaan kun QF-arvot alkavat laskea testin alussa. Kuvassa 35 on esitetty kerman taitekertoimien muutokset ajan funktiona eri lämpötiloissa ensimmäisen 1000 sekunnin aikana. Tämän jälkeen taitekertoimet eivät muutu enää merkittävästi.

6.3.3 Maitojauhe

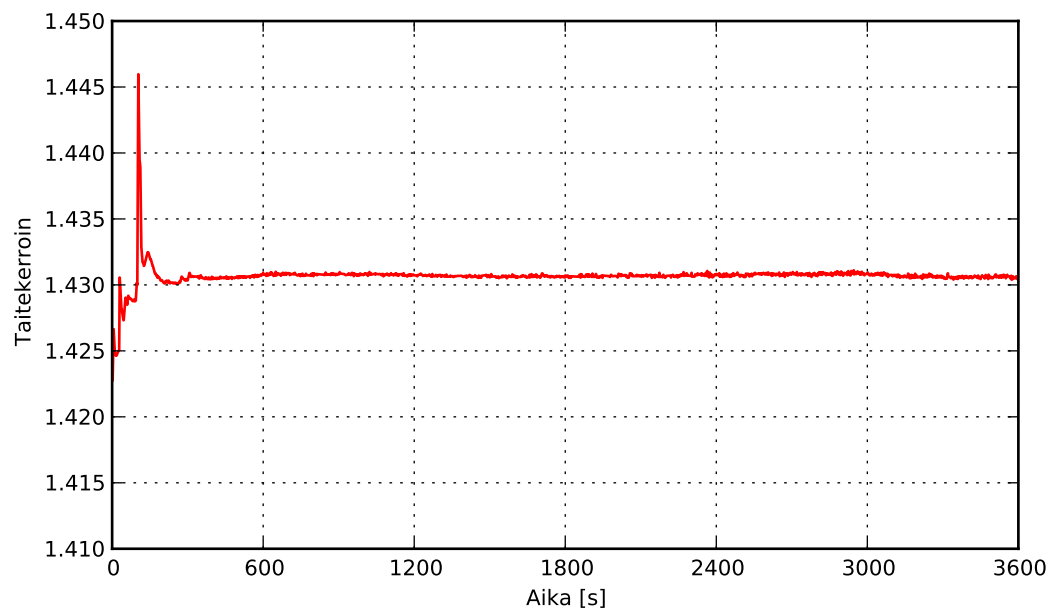
Maitojauheen aiheuttamaa prisman likaantumista tutkittiin kolme tuntia 60 °C:ssa suspensiolla, jonka painosta 45 % oli vettä ja 55 % maitojauhetta. Kuvassa 36 on esitetty maitojauheen QF-käyrä ja kuvassa 37 taitekertoimen muutokset ajan funktiona ensimmäisen 3600 sekunnin ajalta. QF-käyrä on hyvin epätasainen testin alussa noin 200 sekunnin ajan. Ajanjaksolla 200–3000 sekuntia QF-arvot laskevat tasaisesti arvosta noin 120 arvoon 70. Tämän jälkeen arvot pysyvät hyvin muuttumattomina testin loppuun asti. Taitekerroin kasvaa ensimmäisen 200 sekunnin aikana arvosta 1,425 arvoon 1,445, jonka jälkeen se laskee nopeasti alaspäin arvoon 1,43. Tämän jälkeen taitekerroin pysyy lähellä arvoa 1,43 testin loppuun asti.

Optisesta raakakuvasta (kuva 38) nähdään, miten taitekertoimen noustessa kuvan reuna laskeutuu vasemmalle. Etenkin 2 minuutin kohdalla optisen kuvan terävyys on vähentynyt. Optisesta kuvasta nähdään myös taitekertoimen nopea lasku noin 3 minuutin kohdalla, jonka jälkeen taitekerroin ei enää muutu merkittävästi. Kuvan terävyys ei kuitenkaan palaa alkutilanteen tasolle.

100 g maitojauhetta sisältää 52 g sokeria, joka on laktoosia. Maitojauhetta testattiin myös lämpötilagradientin avulla sekoittimella sekä ilman sekoitinta, jotta saataisiin selville, kiteytyykö laktoosi prisman pinnalle. Kokeissa kyvetin lämpötilaa säätävä haude ohjattiin ensin 60 °C:sta 15 °C:een 90 minuutissa ja tämän jälkeen



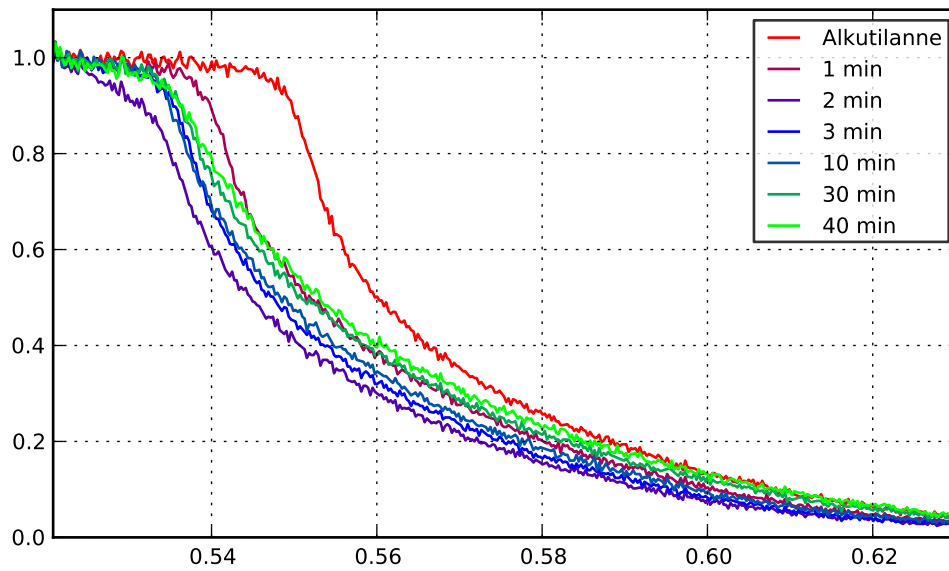
Kuva 36: Maitojauheen QF-käyrä ajan funktiona 60 °C:ssa.



Kuva 37: Maitojauheen taitekerroin ajan funktiona lämpötilassa 60 °C.

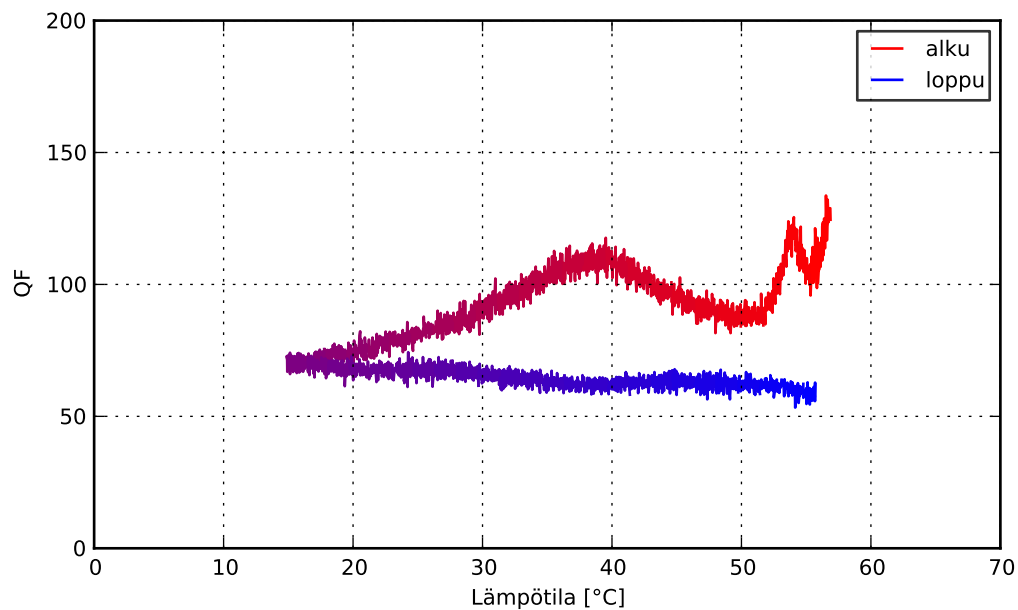
nostettiin samassa ajassa takaisin 60 °C:een. Refraktometrin ulkokuoren lämpötilaa säätävä haude säädettiin lämpötilaan 4 °C.

Ilman sekoitinta tehdyissä kokeissa QF-arvot vaihtelevat välillä 80–130 kokeen alussa, mutta tämän jälkeen arvot laskevat suhteellisen tasaisesti arvosta 115 arvoon 50 (kuva 39). Optisesta kuvasta 40 voidaan havaita kuvan terävyyden häviämistä. Taitekerroin (kuva 41) on kokeen alkua lukuunottamatta kasvanut lämpötilan las-



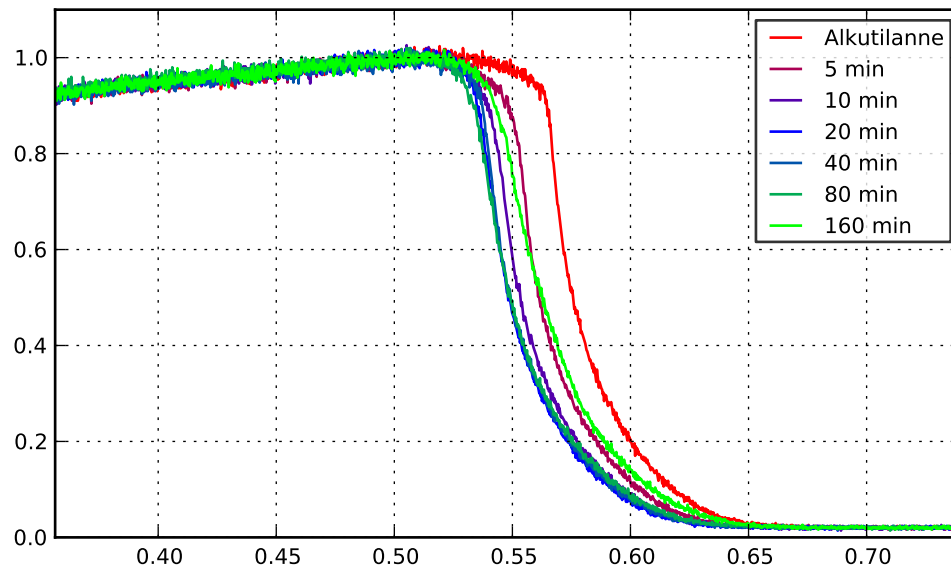
Kuva 38: Maitojauheen optinen raakakuva eri ajanhetkinä lämpötilassa 60 °C.

kiessa ja vastaavasti pienentynyt lämpötilan noustessa.

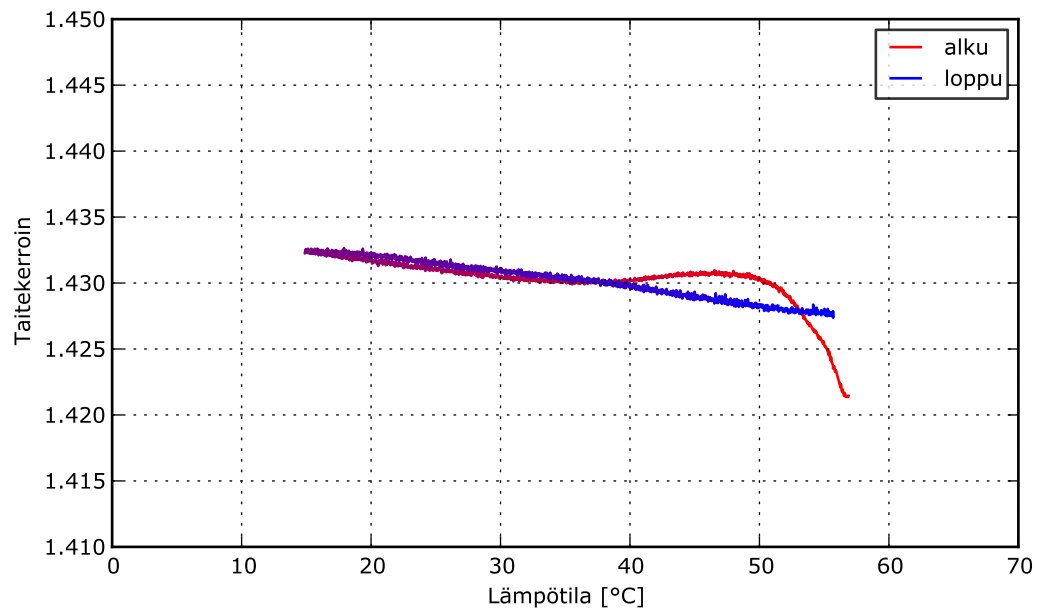


Kuva 39: Maitojauheen QF-käyrä lämpötilan funktiona lämpötilagradientilla ilman sekoitinta.

Sekoittimella saadut mittaustulokset poikkeavat ilman sekoitinta saaduista mittaustuloksista. Kuvassa 42 on esitetty maitojauheen QF-käyrä lämpötilan funktiona ja kuvassa 43 on taitekerroin lämpötilan funktiona. Mittauksista saatu optinen raakakuva on esitetty kuvassa 44. Taitekerroin saa eri arvoja jäädytyksessä ja lämmi-

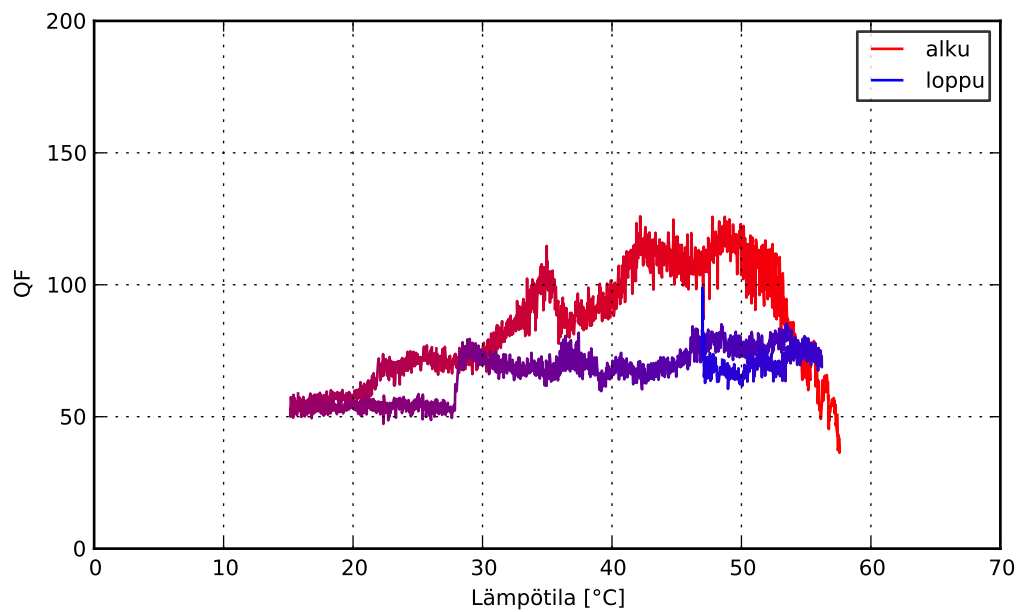


Kuva 40: Maitojauheen optinen raakakuva eri ajanhetkinä lämpötilagradientilla ilman sekoitinta.

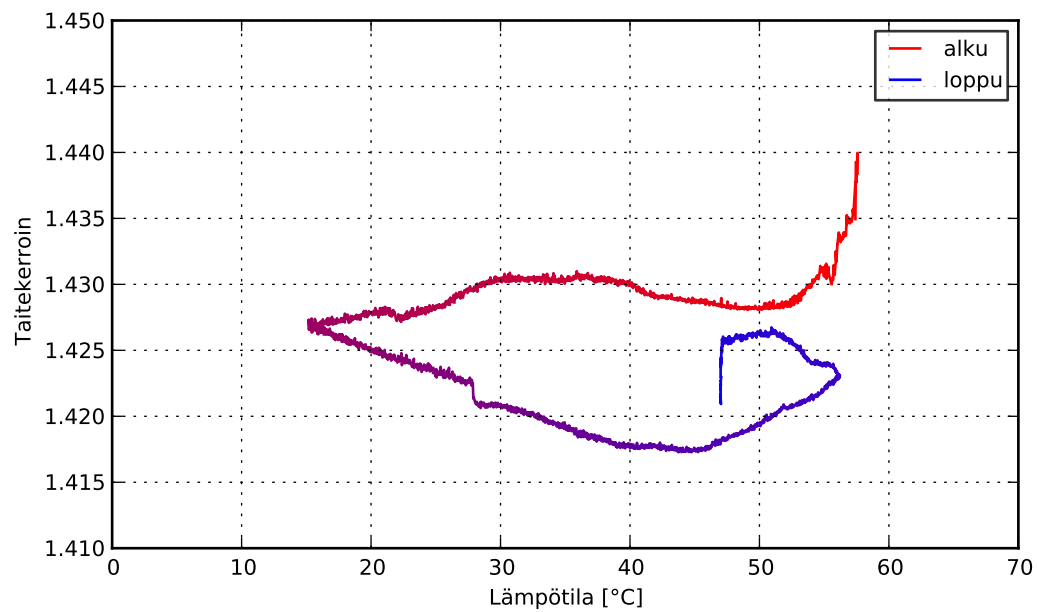


Kuva 41: Maitojauheen taitekerroin lämpötilan funktiona lämpötilagradientilla ilman sekoitinta.

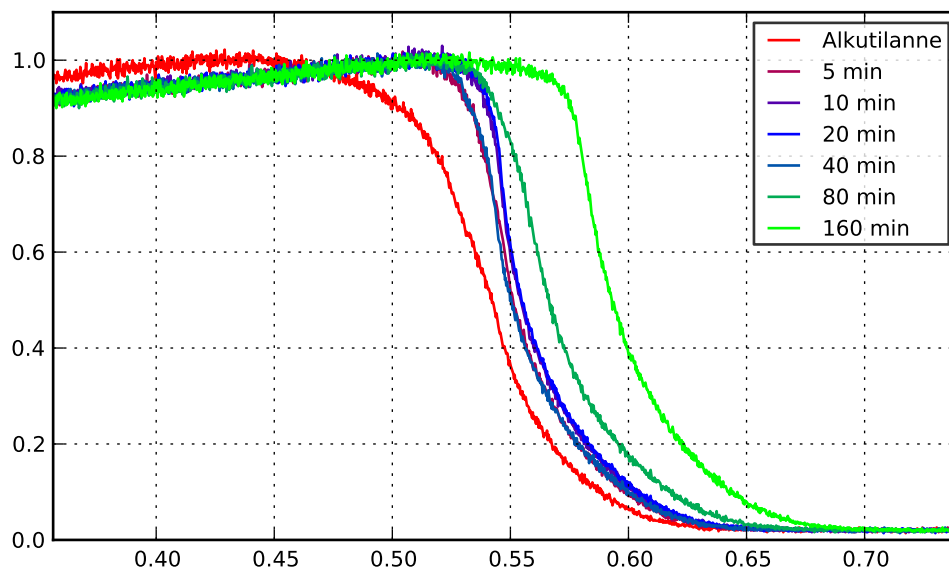
tyksessä samoissa lämpötiloissa, ja lisäksi taitekerroin ei muutu lämpötilan muuttuessa yhtä lineaarisesti kuin ilman sekoitinta. Optinen raakakuva on heikoin heti alku tilanteessa, jonka jälkeen kuvan terävyys kasvaa.



Kuva 42: Maitojauheen QF-käyrä lämpötilan funktiona lämpötilagradientilla sekoittimella.



Kuva 43: Maitojauheen taitekerroin lämpötilan funktiona lämpötilagradientilla sekoittimella.



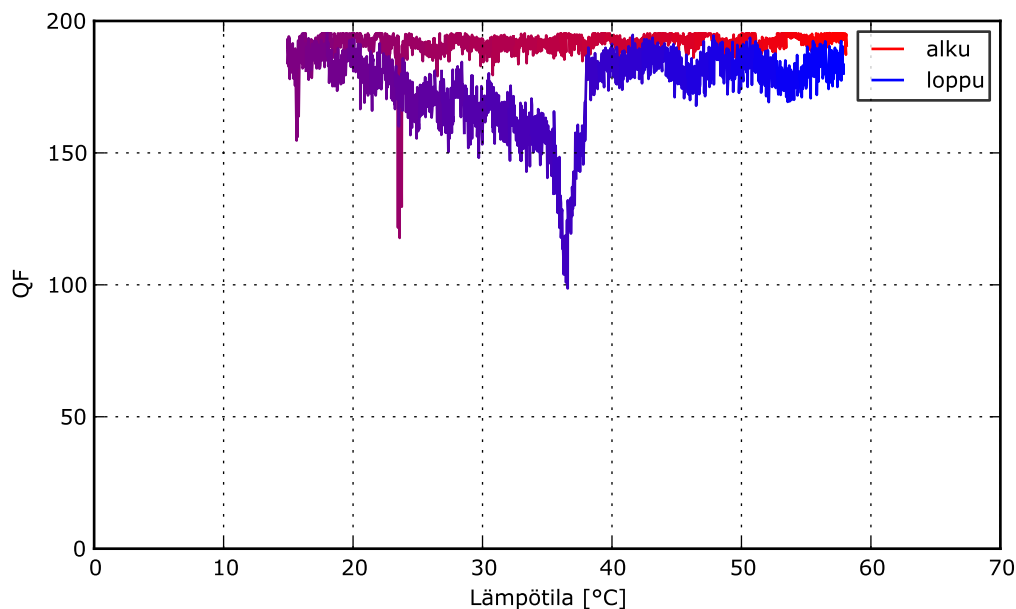
Kuva 44: Maitojauheen optinen raakakuva eri ajanhetkinä lämpötilagradientilla sekoittimella.

6.4 Kaliumnitraatti

Kaliumnitraattiliuoksen aiheuttamaa prisman likaantumista tutkittiin kolmella eri liukoisuuden omaavalla suolaliuoksella ilman sekoitinta sekä sekoittimen kanssa. Anturin kärjen ja mitattavan aineen välille saatiin hauteiden avulla aikaiseksi lämpötila-gradientti, joka oli ajanhetkestä riippuen noin 1–4 astetta. Kokeissa optisten kuvien muoto ei muutu millään pitoisuudella, niistä voidaan havaita vain taitekerroimien muutokset.

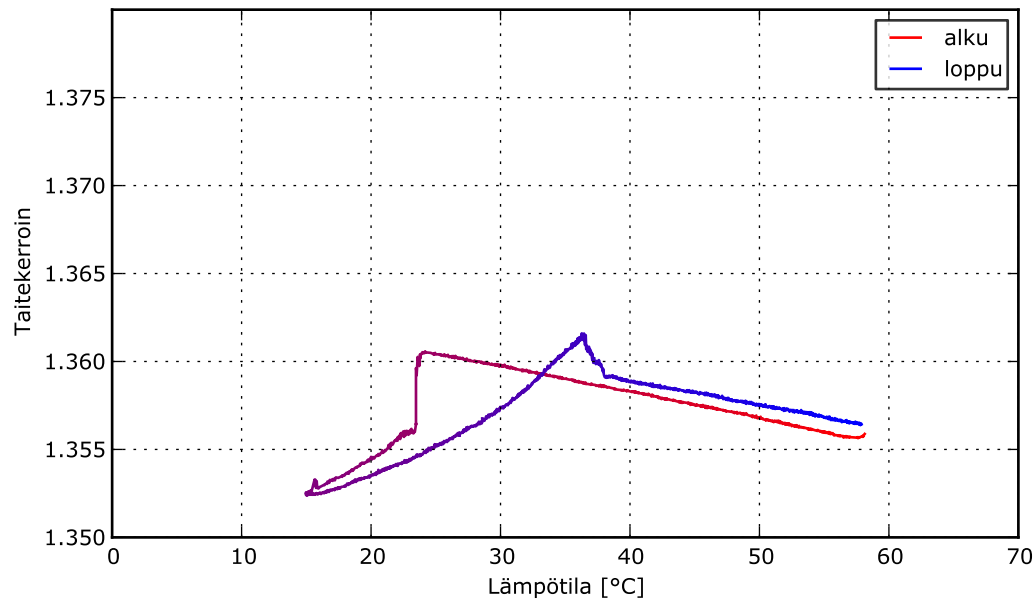
Kaliumnitraatin pitoisuudella 27,7 %, joka siis vastaa liukoisuutta lämpötilassa 25 °C, mitatut QF-arvot sekä pitoisuus pysyvät tasaisina ilman sekoitinta tehdyssä kokeessa. Lämpötilan laskiessa taitekerroin kasvaa tasaisesti arvosta noin 1,3565 arvoon 1,361. Vastaavasti lämpötilan noustessa taitekerroin alkaa pienentyä.

Sekoittimella tehdyssä kokeessa suola on jäädytyksen lopussa sakkana levittäytyneenä tasaisesti anturin kärjen päällä. Kun mitattavan aineen lämpötilaa lähdetään nostamaan, sakka häviää pohjalta. Kuvasta 45 voidaan nähdä, että QF-arvot ovat laskeneet selvästi jäädytyksessä kohdassa noin 24 °C sekä lämmityksessä kohdassa noin 38 °C. Kuvassa x-akselilla on refraktometrin ilmoittama lämpötila, joka vastaa testikyvettissä olevan näyteliuoksen lämpötilaa. Taitekerroin puolestaan kasvaa jäädytyksessä arvosta noin 1,356 arvoon 1,3605, jonka jälkeen lämpötilassa noin 24 °C taitekerroin alkaa pienentyä (kuva 46). Taitekerroin on pienin, noin 1,3525, jäädytyksen lopussa lämpötilassa 15 °C. Lämpötilan noustessa myös taitekerroin kasvaa arvoon noin 1,3615. Lämpötilassa 38 °C taitekerroin alkaa taas pienentyä.



Kuva 45: Kaliumnitraattiliuoksen QF-käyrä pitoisuudella 27,7 % sekoittimen kanssa.

Pitoisuudella 31,3 % sekä ilman sekoitinta että sekoittimen kanssa prisman päälle syntyy kide. Ilman sekoitinta kide syntyy suurilta osin vain prisman päälle, ei siis anturin kärjen teräksisiin osiin. Lisäksi kide ei häviä kokonaan edes lämmityksen



Kuva 46: Kaliumnitraatin taitekerroin lämpötilan funktiona pitoisuudella 27,7 % sekoittimella.

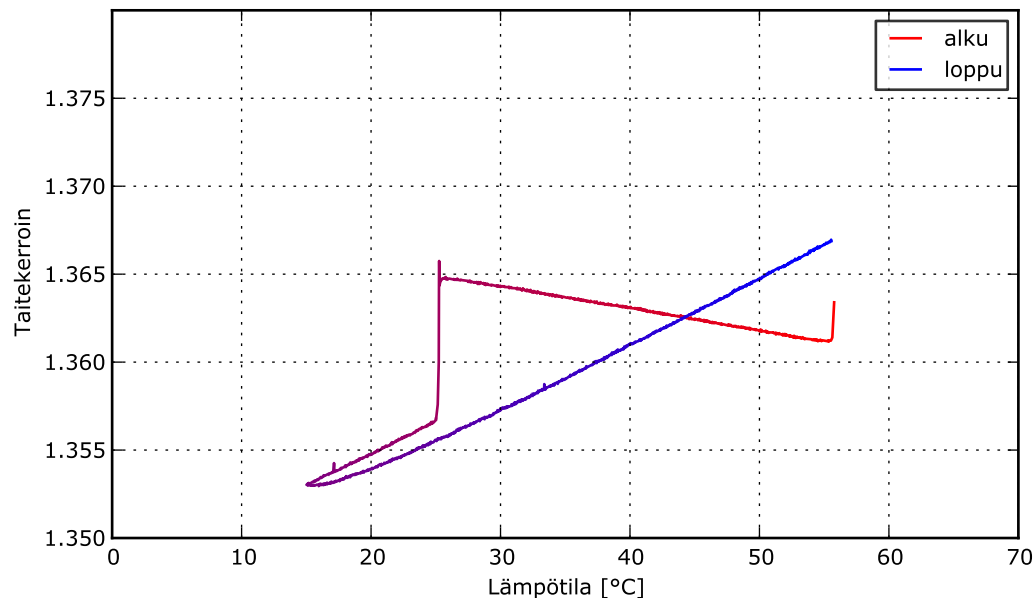
lopussa testin päättyessä, jonka seurauksena se pystytään kuvaamaan ilman kyvetiä (kuva 47). Jos kide liukenee pois ennen testin päättymistä, voi kiteen havaita vain kokeen ollessa kesken katsomalla prisman pintaa testikyvetin ollessa paikoillaan anturin kärjessä.



Kuva 47: Prisman päälle muodostunut kide kaliumnitraatin pitoisuudella 31,3 % ilman sekoitinta.

Ilman sekoitinta tehtävissä kokeissa QF-käyrä on hyvin tasainen, mutta jäädytyksessä lämpötilassa noin 27 °C QF-arvot laskevat hetkellisesti arvosta 190 arvoon

60. Taitekerroin kasvaa jäähdytyksen aikana arvosta 1,361 arvoon 1,365, kunnes lämpötilassa noin 27 °C taitekerroin alkaa pienentyä lämpötilan yhä laskiessa 15 °C:een saakka (kuva 48). Pienin taitekerroin on noin 1,353. Taitekerroin ei saavuta suurinta arvoaan kokeen aikana.

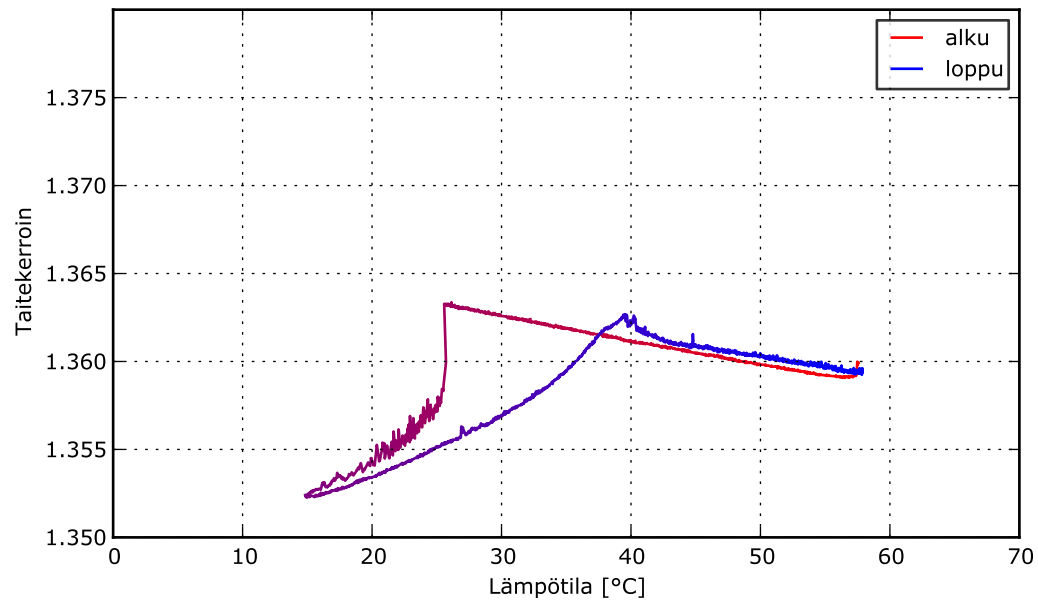


Kuva 48: Kaliumnitraatin taitekerroin lämpötilan funktiona pitoisuudella 31,3 % ilman sekoitinta.

Sekoittimella tehdyssä kokeessa QF-arvojen hetkelliset poikkeamat alaspäin ovat jäähdytyksessä lämpötilassa noin 27 °C ja lämmityksessä lämpötilassa noin 41 °C. Kuvassa 49 on esitetty taitekertoimen muutokset lämpötilan funktiona. Taitekertoimen matalin arvo on noin 1,3525. Prismän päälle muodostunut kide liukenee ennen testin päättymistä. Jotta kiteestä saataisiin otettua selvä kuva, mittauksen loputtua kaliumnitraattiliuoksen lämpötilan ollessa 60 °C, lämpötila lasketaan vielä kerran 15 °C:een, jonka jälkeen kiteen päällä oleva liuos kaadetaan pois ja kyvetti voidaan irrottaa anturin kärjestä. Näin muodostunut kide on kuvassa 50.

Pitoisuudella 38,6 %, joka vastaa kaliumnitraattisuolan liukoisuutta lämpötilassa 40 °C, ilman sekoitinta tehtävissä mittauksissa prismän päälle sekä anturin teräksiseen osaan muodostuu kidettä, joka ei liukene testin aikana pois lämmityksen loppuun mennessä (kuva 51). Kuvasta 52 voidaan havaita, että QF-käyrä on hyvin epätasainen. Jäähdytyksen alussa QF-arvot alkavat laskeutua ja ne ovat pienimmillään (noin 105) lämpötilassa noin 34 °C. Tämän jälkeen lämpötilan yhä laskiessa 15 °C:een QF-arvot nousevat noin 180:n ja lämmityksen alkaessa arvot laskevat tasaisesti alle sataan.

Kuvassa 53 on esitetty kaliumnitraatin taitekerroin lämpötilan funktiona ilman sekoitinta. Taitekerroin laskee heti jäähdytyksen alussa ja jatkaa tasaista laskuaan jäähdytyksen loppuun saakka. Lämmityksessä taitekerroin puolestaan nousee tasaisesti saavuttamatta suurinta arvoaan mittauksen aikana.



Kuva 49: Kaliumnitraatin taitekerroin lämpötilan funktiona pitoisuudella 31,3 % sekoittimella.

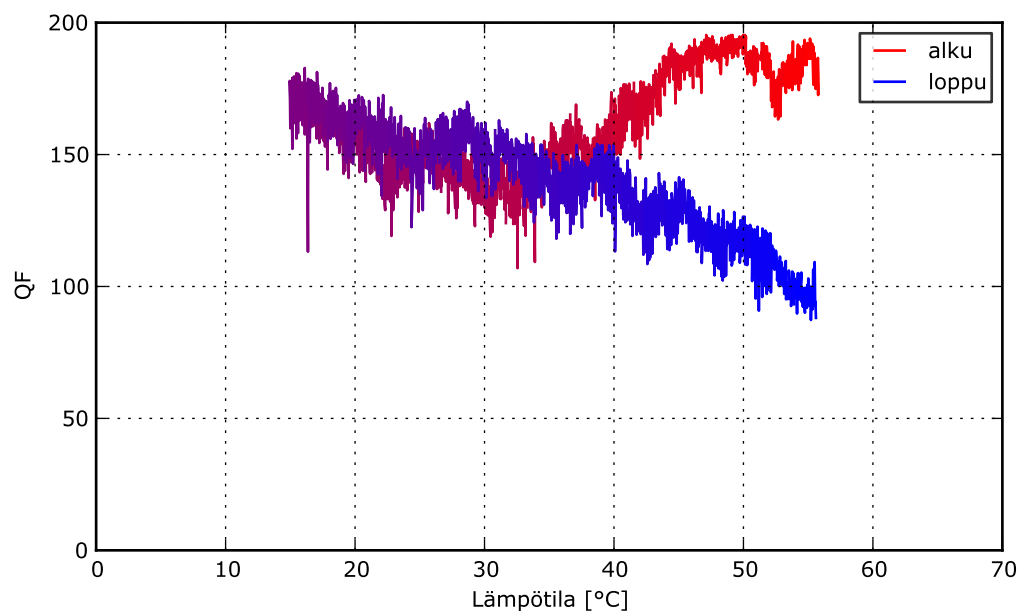


Kuva 50: Muodostunut kaliumnitraattikide pitoisuudella 31,3 % sekoittimella, kun suolaliuoksen lämpötila on laskettu 15 °C:een.

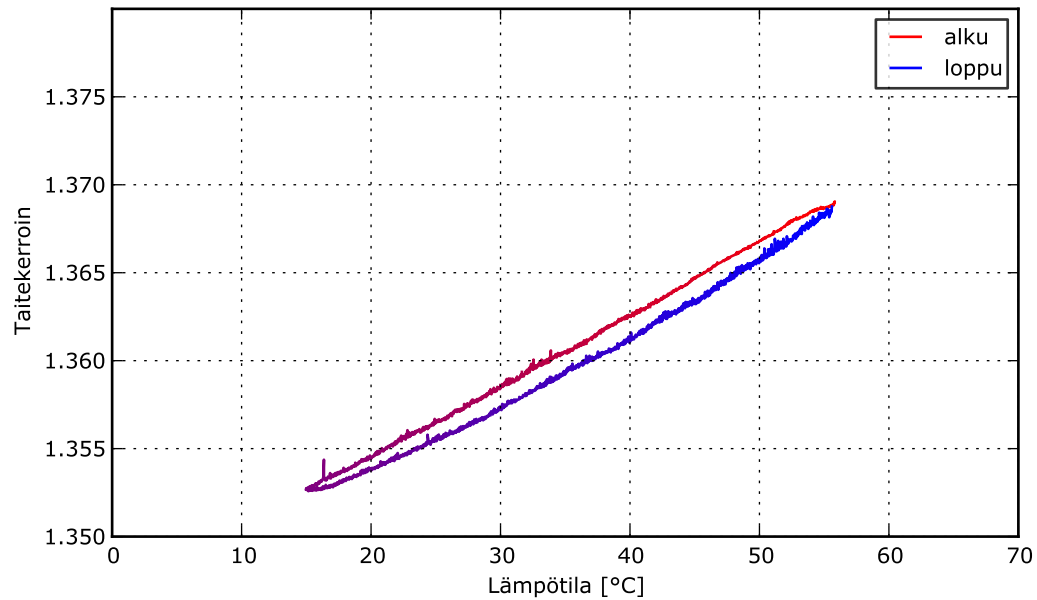
Sekoittimella tehdyillä mittauksilla prisman päälle muodostuu vain sakkaa. Nyt QF-arvojen hetkelliset poikkeamat alaspäin ovat jäädytyksessä lämpötilassa noin 40 °C ja lämmityksessä lämpötilassa noin 48 °C. Kuvassa 54 on esitetty taitekertoimen muutokset lämpötilan funktiona.



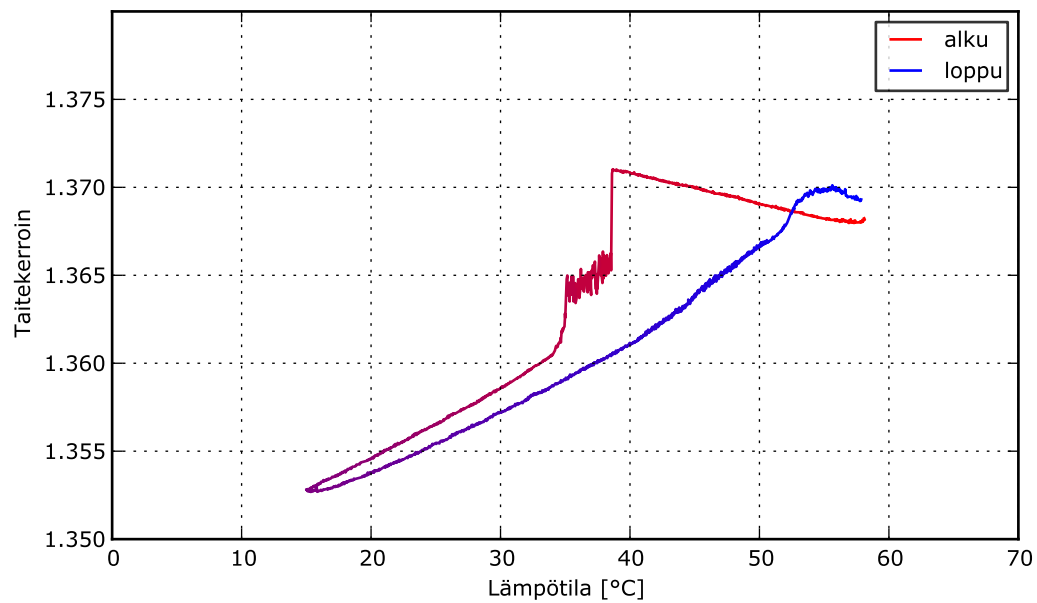
Kuva 51: Muodostunut kaliumnitraattikide mittauksen lopussa pitoisuudella 38,6 % ilman sekoitinta.



Kuva 52: Kaliumnitraattiliuoksen QF-käyrä pitoisuudella 38,6 % ilman sekoitinta.



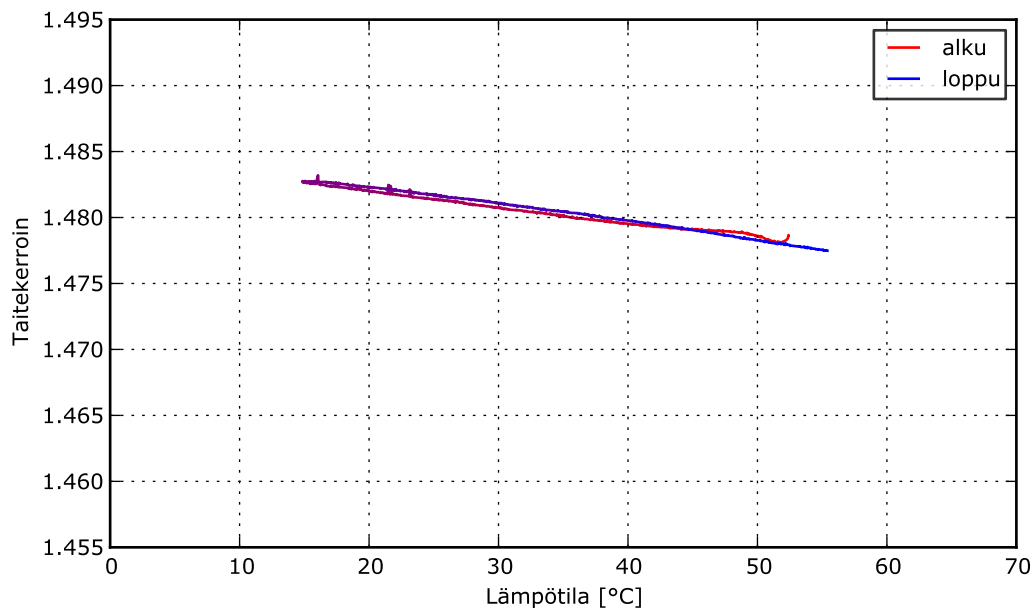
Kuva 53: Kaliumnitraatin taitekerroin lämpötilan funktiona pitoisuudella 38,6 % ilman sekoitinta.



Kuva 54: Kaliumnitraatin taitekerroin lämpötilan funktiona pitoisuudella 38,6 % sekoittimella.

6.5 Sakkarooosi

Sakkarooosin taitekerroin lämpötilan funktiona ilman sekoitinta tehtävässä mittauksessa on esitetty kuvassa 55. Taitekerroin kasvaa lämpötilan laskiessa, ja vastaavasti pienenee lämpötilan noustessa. QF-käyrä on koko kokeen ajan tasainen. Optiset kuvat eivät myöskään heikenny missään vaiheessa.

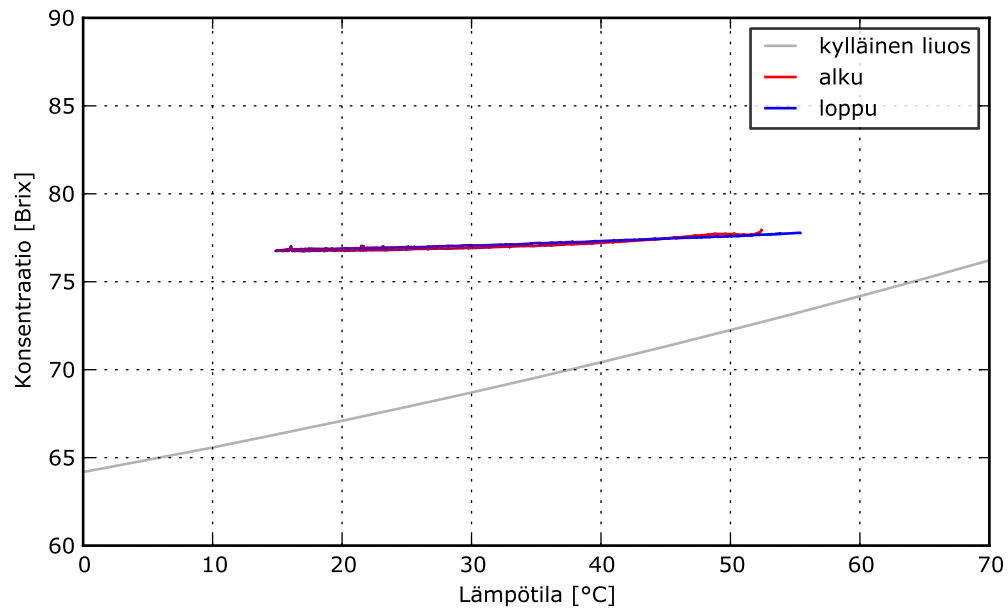


Kuva 55: Sakkarooosin taitekerroin lämpötilan funktiona ilman sekoitinta.

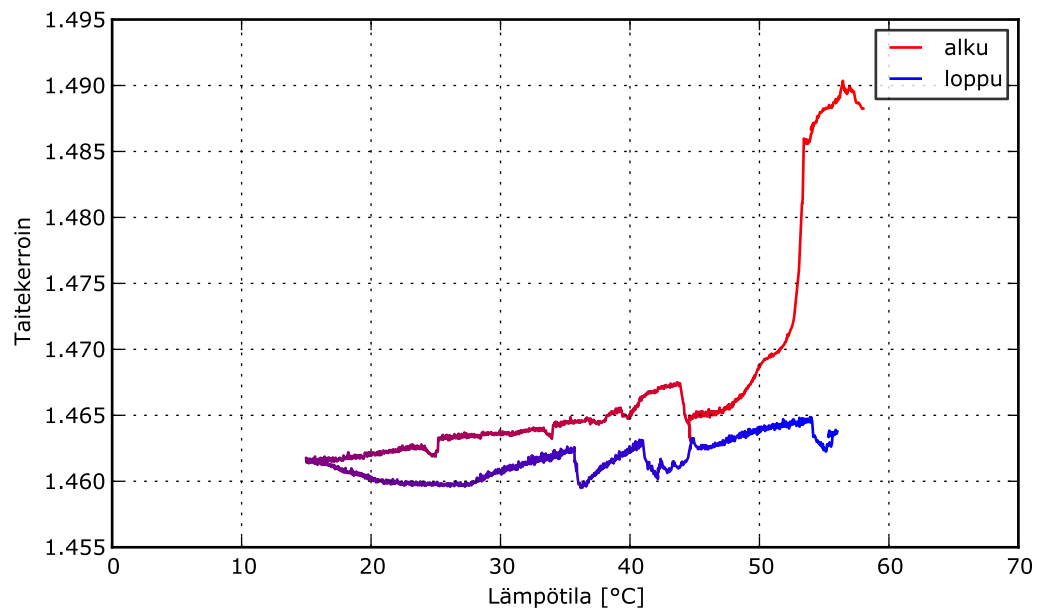
Kuvassa 56 on esitetty punaisella mitattu sakkarooosin Brix-pitoisuuskäyrä lämpötilan funktiona ilman sekoitinta. Brix (Bx) tarkoittaa nestemäisen liuoksen sokeripitoisuutta, 1 Bx on 1 g sokeria 100 g:ssa liuosta. Kuvassa 56 on myös harmaalla sakkarooosin Brix-liukoisuuskäyrä vertailun vuoksi [48].

Sakkarooosin taitekerroin lämpötilan funktiona sekoittimella tehtävässä mittauksessa on esitetty kuvassa 57. Taitekerroin on ensin pienentynyt nopeasti mittauksen alussa lämpötilan laskiessa, jonka jälkeen se on pysynyt suhteellisen tasaisena. QF-käyrä on hyvin epätasainen (kuva 58).

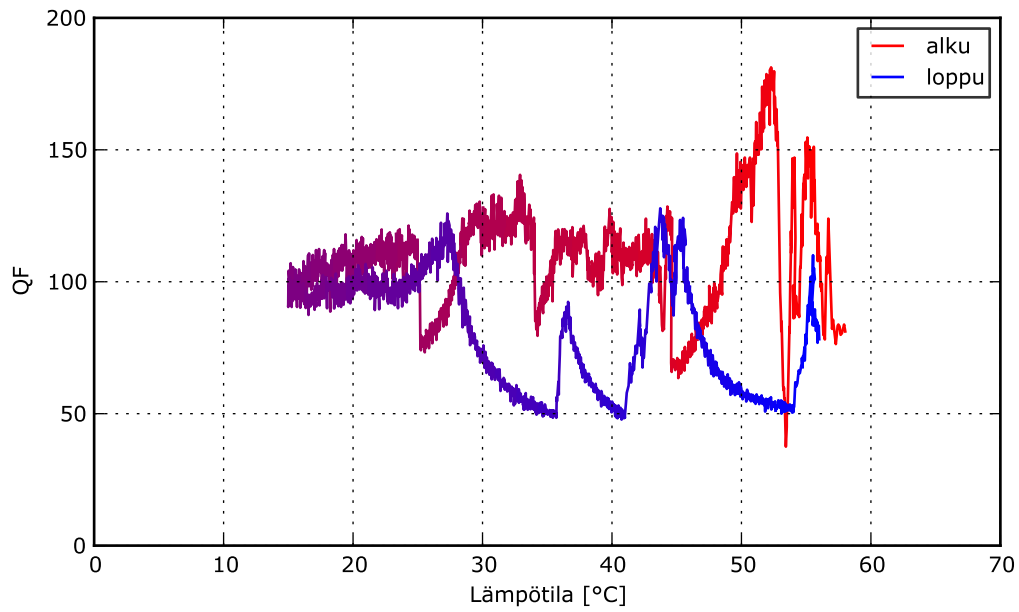
Kuvassa 59 on esitetty punaisella mitattu sakkarooosin Brix-pitoisuuskäyrä lämpötilan funktiona sekoittimella. Kuvaan on myös piirretty sakkarooosin Brix-liukoisuuskäyrä harmaalla vertailun vuoksi.



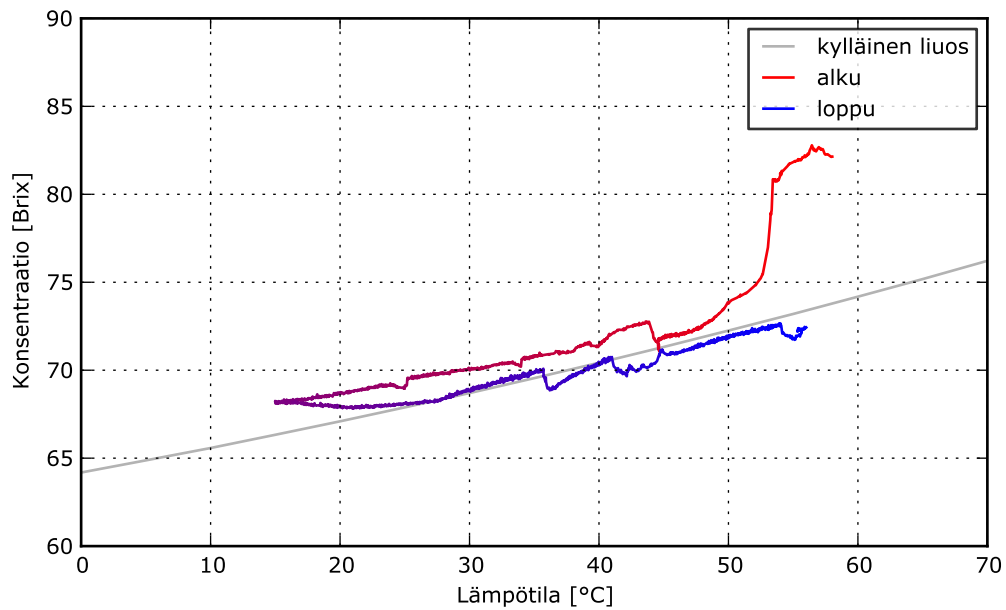
Kuva 56: Sakkaroosin liukoisuuskäyrä (harmaa) sekä mitattu sakkaroosin pitoisuuskäyrä (punainen ja sininen) lämpötilan funktiona ilman sekoitinta.



Kuva 57: Sakkaroosin taitekerroin lämpötilan funktiona sekoittimella.



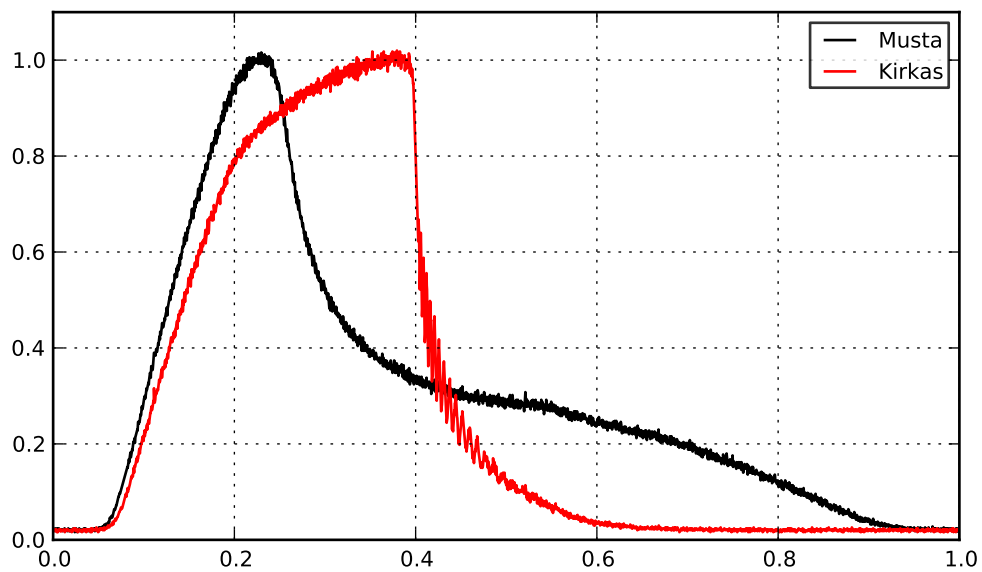
Kuva 58: Sakkaroosin QF-käyrä lämpötilan funktiona sekoittimella.



Kuva 59: Sakkaroosin liukoisuuskäyrä (harmaa) sekä mitattu sakkaroosin pitoisuuskäyrä (punainen ja sininen) lämpötilan funktiona sekoittimella.

6.6 Teipit

Kuvassa 60 on esitetty optiset kuvat sekä kirkkaan että mustan teipin tapauksessa. Mustalla teipillä on selvästi korkeampi taitekerroin kuin kirkkaalla teipillä, mutta kuvista voidaan havaita myös toinen eroavaisuus. Kirkkaan teipin tapauksessa kuvan valoisalla alueella (kuvan oikea puoli) voidaan nähdä suhteellisen jaksollista värähtelyä. Mustan teipin tapauksessa tällaista jaksollista värähtelyä ei voida havaita.



Kuva 60: Kirkkaan sekä mustan teipin optiset kuvat.

7 Tulosten tarkastelu

Työn kokeellisen osan tarkoituksena oli selvittää prisman likaantumisen vaikutuksia refraktometrin mittaustuloksiin sekä löytää toistettavia tapoja tuottaa prisman likaantumista. Kolloidien aiheuttamaa prisman likaantumista pyrittiin saamaan aikaiseksi eri kokoisten kvartsijauheiden, hiilinanoputkien sekä eri maitotuotteiden avulla. Kiteytyvää likaantumista tutkittiin kaliumnitraatin ja sakkaroosin avulla muodostamalla lämpötilagradientti prisman ja liuoksen välille. Myös maitojauheen sisältämän laktoosin mahdollista kiteytymistä tutkittiin. Lisäksi pyrittiin selvittämään, miten kirkas likakerros vaikuttaa mittaustuloksiin.

7.1 Kvartsisuspensio

Kvartsijauheiden tapauksessa on johdonmukaisempaa puhua pinnan peittymisestä hiukkasilla likaantumisen sijaan, sillä kvartsihiukkaset eivät millään tavalla kiinnity prisman pintaan. Kvarstihiukkasten avulla haluttiin selvittää, vaikuttavatko erikoiset hiukkaset mittaustuloksiin ja optisiin kuviin samalla tavalla ja samassa ajassa. Kvartsijauheet aiheuttivat jokaisella hiukkaskoolla ja pitoisuudella jo parissa sekunnissa muutoksia mittaustuloksiin, mutta muutosten suuruudet olivat kiinni hiukkasten koosta ja pitoisuuksista. Suurin hiukkaskoko ($14\ \mu\text{m} - 90\ \mu\text{m}$) aiheutti vähiten muutoksia mittaustuloksiin, kun pienin hiukkaskoko ($0,35\ \mu\text{m} - 3,5\ \mu\text{m}$) aiheutti eniten muutoksia.

Optisen kuvan laatu heikkeni sitä enemmän, mitä pienempi hiukkanen ja mitä suurempi pitoisuus oli kyseessä. Poikkeuksena tästä oli hiukkaskokoluokka $1,2\ \mu\text{m} - 20\ \mu\text{m}$, jonka vaikutus pitoisuudella $0,1\ \%$ näytti olevan suurempi kuin pitoisuudella $1\ \%$. Kvartsijauheiden tapauksessa prisman peittyminen voitiin havaita ensimmäisen $0-10$ sekunnin aikana optisen kuvan heikentymisenä sekä QF-arvojen nopeana laskuna.

Kokoluokka $0,35\ \mu\text{m} - 3,5\ \mu\text{m}$ vastaa parhaiten kolloidien kokoluokkaa. Tämän kokoluokan hiukkaset pystyivät kerrostumaan prismalle niin, että niiden väliin ei jäänyt rakoja, joista refraktometriltä tuleva valonsäde olisi päässyt mittaamaan hiukkasten välissä olevan liuoksen pitoisuutta. Suuremmat hiukkaset puolestaan muodostivat löyhemmän kerrostuman, jonka raoista valo pääsi kulkemaan.

7.2 Hiilisuspensio

Hiilinanoputkien avulla haluttiin selvittää, miten valoa täysin absorpoiva lika vaikuttaa mittaustuloksiin. Mittauksissa taitekertoimien pysyminen muuttumattomina jokaisella pitoisuudella viittaa siihen, että hiilipartikkelit olivat pysyneet veteen hyvin sekoittuneena koko mittauksen ajan. Ne eivät siis kerääntyneet prisman pinnalle. Taitekertoimet olivat lisäksi sitä suuremmat, mitä pienempi pitoisuus oli kyseessä. Tämä ilmiö oli kuitenkin varsin pieni, eikä sille löydy yksinkertaista selitystä. Optisista raakakuvista ei voitu havaita prisman likaantumista millään pitoisuudella. Likaantumista ei voitu myöskään havaita QF-käyristä, sillä ne olivat tasaiset kaikilla pitoisuuksilla.

Hiilinanputket eivät siis muuttaneet optista kuvaa tai muita mittaustuloksia millään pitoisuudella. Tulevaisuudessa tämän tyyppistä likaantumista tulee tutkia ja saada aikaiseksi jollakin muulla aineella, sillä valoa täysin absorpoivalla lialla voi olla merkitystä prisman likaantumisessa, ja se pitäisi pystyä myös tunnistamaan mittaustuloksista.

7.3 Maitotuotteet

Kokeissa käytettävät maitotuotteet olivat rasvasisällöltään vaihtelevat maidot, kerma sekä maitojauheen ja veden seos.

7.3.1 Rasvaton maito, kevytmaito ja täysmaito

Maidot eivät muuttaneet mittauksissa optista kuvaa. Lisäksi QF-arvot ja taitekertoimet pysyivät muuttumattomina. Käytetyllä koejärjestelyllä tavallisilla maidoilla ei prisman likaantumista onnistuttu aiheuttamaan. Maidot kuitenkin saavat refraktometrisovelluksissa usein aikaan likaantumista, joten niiden aiheuttamaa likaantumista tulisi tutkia erilaisten koejärjestelyjen avulla ajallisesti tätä selvitystyötä pidemmällä tutkimuksella. Tällöin tulisi ensin selvittää, millaisella aikaskaalalla maidot yleensä aiheuttavat prisman likaantumista.

7.3.2 Kerma

Kerman avulla saatiin prisman likaantumista aikaiseksi kokeen alussa. Likaantuminen voidaan havaita optisten kuvien heikentymisenä, QF-arvojen laskuna sekä taitekertoimen kasvuna noin 20 sekuntia kokeen alkamisesta. Ajanhetkellä 100 sekuntia sekoitin sai aikaan kerman vaahtoutumisen. Kermavaahto ei likaannuttanut prismaa, jolloin QF-arvot alkoivat nousta. Vaahtoutumisen alkaessa kerman taitekertoimet jokaisessa lämpötilassa alkoivat laskea pitoisuuden pienentyessä vaahdon muodostumisen takia. Kerman tapauksessa ei voida tehdä luotettavia päätelmiä siitä, vaikuttiko kerman lämpötila likaantumiseen.

7.3.3 Maitojauhe

Maitojauheen ja veden seoksella tehdyissä kokeissa QF-käyrän epätasaisuus kokeen alussa sekä tämän jälkeinen käyrän lineaarinen lasku viittaavat prisman likaantumiseen. Olettamusta tukevat myös taitekertoimen kasvu sekä optisen kuvan terävyyden häviäminen. Maitojauhesuspensio oli aiheuttanut prisman likaantumisen noin 200 ensimmäisen sekunnin aikana, jonka jälkeen QF-käyrän lineaarinen lasku ajanhetkeen 3000 sekuntia asti viittaa siihen, että maitojauhetta oli kerääntynyt koko ajan lisää prismalle.

Maitojauheen laktoosin kiteytymistä tutkittiin ilman sekoitinta ja sekoittimella. Ilman sekoitinta tehdyissä kokeissa QF-arvojen laskeminen sekä optisesta kuvasta havaittava kuvan terävyyden häviäminen viittaavat prisman likaantumiseen. Likaantuminen ei kuitenkaan viittaa kiteytyvään likaantumiseen, koska taitekerroin oli kasvanut lämpötilan laskiessa ja vastaavasti pienentynyt lämpötilan noustessa. Kun

taitekertoimen ja lämpötilan välillä on tällainen suhde, mitattava aine on yleensä liuenneessa muodossa. Likaantumisen on voinut aiheuttaa esimerkiksi maitojauheen sisältämät proteiinit.

Sekoittimella tehdyissä mittauksissa taitekertoimen kasvu mittauksen alussa viittasi siihen, että maitojauhe oli tarttunut prisman pintaan hyvin nopeasti mittauksen alkuvaiheessa. Tämän jälkeen sekoitin oli irrottanut osan liasta, mikä voidaan havaita myös QF-arvojen hetkellisestä kasvusta mittauksen alussa. Prisma oli oletettavasti likaantunut uudestaan QF-arvojen laskiessa, kunnes lämmityksen alkaessa QF-arvot tasoittuivat tai jopa nousivat. Maitojauhesuspensio saattoi jäädä sekoituksen takia kyvetin seinämien ja sekoittimen väliin, mikä voi myös selittää QF-arvojen vaihtelun, optisen raakakuvan paranemisen sekä taitekertoimen odottamattoman käyttäytymisen. Laktoosin kiteytymistä prismalle ei näiden tulosten perusteella kuitenkaan voida osoittaa. Kuten ilman sekoitinta tehdyssä kokeessa, likaantumisen on todennäköisesti aiheuttanut jokin muu ainesosa.

7.4 Kaliumnitraatti

Kaliumnitraatin pitoisuudella 27,7 % QF-arvot sekä pitoisuus pysyivät tasaisina ilman sekoitinta tehdyssä kokeessa. Taitekertoimen lämpötilariippuvan käyttäytymisen perusteella voidaan olettaa, että suola pysyi liuenneena koko mittauksen ajan. Tulokset viittaavat siihen, että prismalle ei syntynyt kidettä missään kokeen vaiheessa.

Sekoittimella tehdyssä kokeessa liukoisuudella 27,7 % kaliumnitraatti oli jäähdetyksen lopussa sakkana prisman päällä. QF-arvojen lasku sekä taitekertoimen pieneneminen jäähdetyksessä lämpötilassa 24 °C viittaavat kaliumnitraattiliuoksen sakkautumiseen. Prisman sakkautuminen oli oletettavasti alkanut lämpötilassa 24 °C, mikä on hyvin lähellä lämpötilaa, jossa kaliumnitraatista tulee liukoisuudella 27,7 % ylikylläinen liuos. Normaalisti lämpötilan noustessa taitekerroin laskee ja lämpötilan laskiessa taitekerroin kasvaa. Kokeessa jäähdetyksessä välillä 24 °C – 15 °C sekä lämmityksessä välillä 15 °C – 38 °C taitekerroin pieneneni lämpötilan laskiessa ja vastaavasti kasvoi lämpötilan noustessa. Tämän ilmiön voi selittää se, että prismalla oleva kaliumnitraattisakka tekee prismaan kontaktissa olevasta liuokesta kylläistä. Lisäksi kiteisen kaliumnitraatin taitekerroin on matalampi kuin liuoksen. Kun jäähdetyksessä lämpötilassa 24 °C prisman pinnalle alkoi muodostua sakkaa, refraktometri saattoi mitata muodostuvan sakan taitekerrointa, joka oli pienempi kuin sakan yläpuolella olevan liuoksen taitekerroin. Lämmityksessä välillä 15 °C – 38 °C tapahtunut taitekertoimen kasvu viittaa siihen, että sakka oli alkanut liueta prisman pinnalta. Lämpötilassa 38 °C sakka oli liennut kokonaan prisman pinnalta.

Liukoisuudella 31,3 % prisman päälle muodostui kidettä sekä ilman sekoitinta että sekoittimella. Kiteet voitiin helposti havaita katsomalla kyvettiin mittauksen aikana. Ilman sekoitinta tehdyssä kokeessa QF-arvojen hetkellinen lasku sekä taitekertoimien pientyminen alkoivat jäähdetyksessä lämpötilassa 27 °C. Lämpötilassa 27 °C tapahtui siis kiteytyminen. Lämmityksessä taitekerroin alkoi kasvaa, mikä viittaa siihen, että kide oli alkanut liueta. Taitekerroin ei kuitenkaan saavuttanut suurinta arvoaan, joten kide ei liennut prismalta kokonaan kokeen aikana. Sekoitti-

mella tehdyssä kokeessa kiteytyminen oli alkanut jäädytyksessä lämpötilassa 27 °C. Kide oli alkanut liueta lämmityksessä lämpötilassa 41 °C.

Liukoisuudella 38,6 % ilman sekoitinta tehdyssä kokeessa prisman päälle muodostui silmin havaittavaa kidettä. QF-arvot olivat alimmillaan lämpötilassa 34 °C. Tämä viittaa siihen, että kiteytyminen oli alkanut lämpötilassa 34 °C. Taitekerroin käyttäytyi eri tavalla kuin pienemmällä kaliumnitraatin liukoisuuksilla, sillä se alkoi laskea heti jäädytyksen alussa ja jatkoi tasaista laskuaan jäädytyksen loppuun saakka. Lämmityksessä taitekerroin puolestaan nousi tasaisesti saavuttamatta suurinta arvoaan mittauksen aikana. Kide ei siis liennut kokeen aikana prisman päältä.

Liukoisuudella 38,6 % sekoittimella tehdyssä kokeessa prisman päälle muodostui vain sakkaa. Mittauksista saatiin hyvin samanlaisia tuloksia kuin sekoittimella tehdyillä mittauksilla liukoisuuden ollessa 27,7 % ja 31,3 %. Sakka oli muodostunut jäädytyksessä lämpötilassa 40 °C. Sakka oli liennut prismalta lämmityksessä lämpötilassa 48 °C.

Kaliumnitraatin tapauksessa kiteen muodostumista prisman päälle ei voitu havaita optisista kuvista millään kaliumnitraatin liukoisuudella. Lisäksi joissakin tapauksissa prismalle ei muodostunut kovaa kidettä, vaan löyhää sakkaa. Kide ja sakka vaikuttivat kuitenkin mittaustuloksiin samalla tavalla. Optisten kuvien laatu ei heikentynyt, niistä voitiin havaita vain taitekertoimien muutokset lämpötilan muuttuessa. Kiteytymis- ja liukenemishetket voitiin havaita sekä QF-arvojen hetkellisistä laskuista että taitekertoimien muutoksista. QF-arvojen laskut sekä taitekertoimien muutokset tapahtuivat jäädytyksessä aina suunnilleen siinä lämpötilassa, jossa kiteytyminen olisi tapahtunut kaliumnitraatin liukoisuuden mukaan. Tästä poikkeuksena oli kaliumnitraattiliuos pitoisuudella 38,6 %, jolloin taitekerroin alkoi laskeutua tasaisesti heti lämmityksessä. Pienet eroavaisuudet kiteytymislämpötilojen ja todellisten liukoisuuslämpötilojen kesken saattoivat johtua mittausvirheestä kaliumnitraattiliuosten valmistuksessa.

Kiteisen kaliumnitraatin taitekerroin on matalampi kuin kaliumnitraattiliuoksen, jonka takia mittauksissa taitekerroin alkoi laskea, kun kiteytyminen tapahtui. Yleensä kiteen taitekerroin on suurempi kuin liuoksen, mutta kokeet osoittivat, että joissain tapauksissa kiteytyminen aiheuttaa indikoidun taitekertoimen laskun. Jos prismalle kiteytyvän aineen taitekerroin kiteytyneessä muodossa on suurempi kuin lienneessä muodossa, kiteytymisen voisi tunnistaa taitekertoimen äkillisestä kasvusta. Tätä teoriaa on kuitenkin testattava vielä jatkossa.

Jokaisessa mittauksessa, jossa prismalle muodostui kidettä tai sakkaa, pienin taitekerroin oli noin 1,353, ja se saavutettiin lämpötilassa 15 °C. Jos kide oli vielä prisman päällä lämmityksen lopussa, eli se ei ollut liennut kokonaan mittauksen aikana, mittausta jatkettiin vielä hetki ja kiteen päällä oleva suolaliuos kaadettiin pois. Taitekertoimet eivät muuttuneet liuoksen kaadon jälkeen, mikä tarkoittaa sitä, että refraktometri mittasi muodostuneen kiteen tai sakan, eli likakerroksen, taitekerrointa.

Mittauksista saatu pienin taitekerroin ei kuitenkaan vastaa kaliumnitraatin yleisesti tunnettua taitekerroinarvoa. Mitattu taitekerroin oli pienempi kuin yleisesti tunnettu arvo. Tämä saattoi johtua siitä, että muodostuneeseen kiteeseen oli jäänyt kidevettä, joka laski mitattua taitekertoimen arvoa. Samoin sakan taitekerto-

men pieni arvo saattoi johtua sakkaan sitoutuneesta vedestä. Lisäksi kaliumnitraatin yleisesti tunnettu taitekerroinarvo on mitattu huoneenlämpötilassa olevalle kiteelle.

Jos prisman päälle muodostunut kide tai sakka liukeni pois ennen testin päättymistä, liukeneminen alkoi vasta liukoisuustilaa selvästi korkeammissa lämpötiloissa. Eroavaisuudet lämpötiloissa saattoivat johtua esimerkiksi käytetyn kaliumnitraatin sisältämistä epäputauksista, jotka muuttivat puhtaan kaliumnitraatin liukoisuustiloja [49].

Kaliumnitraatin pitoisuuksilla 31,3 % ja 38,6 % kidettä muodostui ainakin silloin, kun sekoitin ei ollut päällä. Liukoisuudella 27,7 % kidettä tai edes sakkaa ei muodostunut sekoittimen ollessa pois päältä. Tämä voi johtua esimerkiksi kaliumnitraattinäytettä tehtäessä tapahtuneesta mittausvirheestä, jonka seurauksena kaliumnitraattiliuoksesta tuli liian laimea. Tämän seurauksena liuoksen liukoisuustila saattoi olla niin matala, että sitä ei saavutettu mittauksen aikana. Kun sekoitin oli päällä, liukoisuuksilla 27,7 % ja 38,6 % prisman päälle muodostui sakkaa. Liukoisuudella 31,3 % prisman päälle muodostui kidettä sekoittimen ollessa päällä.

Nesteen liikkeen vaikutuksesta kaliumnitraattikiteen muodostumiseen ei voida tehdä varmoja päätelmiä. Jos oletetaan, että liukoisuudella 27,7 % ilman sekoitinta tehdyn mittauksen tulos johtui mittausvirheestä, näyttää siltä, että nesteen ollessa seisahtanut (eli sekoitin pois päältä), prisman päälle muodostui varmemmin kidettä kuin nesteen ollessa liikkeessä prisman läheisyydessä. Toisaalta kun sakka ja kide vaikuttivat mittaukseen suhteellisen samalla tavalla, voitaisiin päätellä, että nesteen liike prisman kohdalla sai myös aikaan kiteen/sakan syntymisen. Refraktometri on kuitenkin todellisuudessa asennettu prosessiputkeen siten, että löyhä sakka ei todennäköisesti pysy kiinni prismassa. Koeasetelmassa kyvetissä liikkuva neste ei täysin vastannut todellista tilannetta, sillä sama neste kiersi koko ajan prisman ympärillä ja prisma oli kyvetissä alimmaisena, jolloin sakka pysyi paremmin prismassa kiinni.

7.5 Sakkaroosi

Sakkaroosilla pyrittiin samaan aikaiseksi prisman kiteytyvää likaantumista ilman sekoitinta sekä sekoittimella. Ilman sekoitinta tehdyssä kokeessa taitekertoimen lämpötilariippuvaisesta käyttäytymisestä voidaan päätellä, että sakkaroosi oli pysynyt koko mittauksen ajan liuenneena. Sakkaroosin pitoisuuskäyrä oli koko mittauksen ajan liukoisuuskäyrän yläpuolella ja pysyi hyvin muuttumattomana. Tämä tarkoittaa, että sakkaroosi oli pysynyt koko ajan ylikylläisenä liuksena, jonka pitoisuuden muutos ei seurannut liukoisuuskäyrää lämpötilan muuttuessa. Sakkaroosi ei siis ylikylläisyydestä sekä lämpötilagradientista huolimatta ole kiteytynyt prisman pinnalle. Tätä olettamusta tukee myös se, että sakkaroosin QF-käyrä oli koko mittauksen ajan hyvin tasainen.

Sekoittimella tehdyssä kokeessa taitekertoimen nopea pienentyminen mittauksen alussa lämpötilan laskiessa johtui oletettavasti mittausvirheestä suuren lämpötilagradientin takia kylmemmän prisman ja siihen kaadetun kuumen sakkaroosiliuoksen välillä. Tämän jälkeen taitekerroin pysyi suhteellisen tasaisena, vaikka lämpötilan muuttuessa sen olisi pitänyt myös muuttua. Tästä voidaan päätellä, että sakkaroosi-

sia oli kiteytynyt prisman pinnalle ja refraktometri oli mitannut ainakin osittain prismalle syntyneen kiteen taitekerrointa. QF-käyrän epätasaisuus saattoi johtua siitä, että sakkaroosia kiteytyi prismalle ja liukeneni prismalta jatkuvasti. Sakkaroosin pitoisuuskäyrä seurasi mittausrvirhettä lukuunottamatta hyvin sakkaroosin liukoisuuskäyrää, mikä vahvistaa, että olosuhteet olivat otolliset kiteytymiselle. Lovet sakkaroosin pitoisuuskäyrässä saattoivat johtua juuri kiteiden muodostumisesta ja liukenemisesta prismalle/prismalta.

Sakkaroosin kiteytymistä ei voitu havaita optisista kuvista. Kiteytyminen voitiin kuitenkin tunnistaa QF-arvojen epätasaisuudesta sekä taitekertoimen suhteellisen muuttumattomista arvoista. Sakkaroosin tapauksessa prisman kiteytymiseen vaikutti merkittävästi se, oliko ylikylläinen liuos liikkeessä prisman kohdalla. Kiteytymistä ei tapahtunut, kun sekoitin ei ollut päällä. Vastaavasti kiteytymistä tapahtui, kun sekoitin oli päällä. Tämän ilmiön voisi selittää virtauksen aikaansaama siemenkiteiden/ytimien irtoaminen seinästä. Ylikylläisessä liuoksessa muodostuu paljon helpommin ytimiä, jos liuoksessa on jo liuoksesta muodostuneita kiteitä/ytimiä. Koejärjestelyssä liuoksessa näin muodostuneet kiteet painuivat painovoiman johdosta prisman pinnalle. Normaalisissa tilanteissa kiteet eivät välttämättä laskeutuisi prisman pinnalle, koska prisma pyritään asentamaan niin, että painovoima ei vaikuta likaantumiseen. Koejärjestely ei tarjoa täydellisesti prosessiolosuhteita vastaavia olosuhteita, mutta se tarjoaa kuitenkin toistettavan likaannuttamistavan, jonka avulla voidaan esimerkiksi tutkia erilaisten pinnoitteiden vaikutusta kiteytyvän likaantumisen vähentämiseksi.

7.6 Teipit

Kirkkaan ja mustan teipin avulla pyrittiin selvittämään kirkkaan likakerroksen vaikutusta mittaustuloksiin. Kirkkaan teipin optisesta kuvasta voitiin havaita jaksollista värähtelyä, joka johtui oletettavasti valon interferenssistä. Interferenssillä tarkoitetaan kahden aaltoliikkeen, joiden vaihe-ero on vakio, yhteisvaikutusta. Tällöin prismalta tuleva valonsäde heijastuu prisman ja teipin liiman väliseltä rajapinnalta, liiman ja teipin väliseltä rajapinnalta sekä teipin ja veden väliseltä rajapinnalta. Oletettavasti interferenssi syntyy nimenomaan prisman ja liiman sekä liiman ja teipin rajapintojen heijastuksista. Teipin ulkopinta on rakenteeltaan karkea eikä todennäköisesti tuota interferenssille otollista heijastusta.

Mustan teipin tapauksessa refraktometri mittaa vain liiman taitekerrointa, sillä musta teippi absorpoo liiman ja teipin rajapinnalle tulevan valon, jolloin interferenssiä aiheuttavaa toista heijastusta ei synny. Tulosten perusteella kirkas likakerros voidaan ainakin joskus havaita optiseen kuvaan syntyvän interferenssin avulla.

7.7 Menetelmät prisman likaantumisen vähentämiseksi

Työn tarkoituksena oli myös pohtia kirjallisuuskatsauksen perusteella, mitä keinoja mahdollisesti olisi olemassa prisman pinnan likaantumisen vähentämiseksi. Refraktometrin prismamateriaalin valintaan vaikuttavat useat seikat, kuten kemiallinen ja mekaaninen kestävyys sekä optiset ominaisuudet. Tässä työssä tutkittavassa lait-

teessa prismamateriaali on kiteistä safiiria (alumiinioksidi, Al_2O_3), mutta suurin osa johtopäätöksistä on yleistettävissä muihinkin optisiin kidemateriaaleihin.

Kuten useimmilla oksideilla, myös alumiinioksidilla on suuri pintaenergia. Tällöin adheesio prisman ja likaavan aineen välillä vahva. Yksi mahdollisuus likaantumisen vähentämiseksi on pinnoittaa prisma matalaenergisellä pinnoitteella. Tällöin prisman pinnasta tulee hydrofobinen. Hydrofobinen pinta tosin kerää vesiympäristössä hydrofobista likaa. Prisman pinnoittaminen ei teoriassa vaikuta mittaustuloksiin, kunhan pinnoite on tarpeeksi ohut tai sen taitekerroin on suurempi kuin prismamateriaalin taitekerroin.

Alumiinioksidi on hydrofiilinen [50], ja hydrofiilisten pintojen on todettu olevan erityisen alttiita etenkin epäorgaanisten suolojen ydintymiselle [51]. Epäorgaanisten suolojen kiteytymistä prisman pintaan voitaisiin siis yrittää estää hydrofobisen pinnoitteen avulla. Yleisesti epäorgaanisten ja orgaanisten saostumien estäminen on hyvin vaikeaa, koska saostumien muodostuminen on hyvin paljon kiinni muun muassa saostuvan aineen ominaisuuksista, kylläisyysasteesta sekä pinnan ja liuoksen lämpötilaerosta.

Prisman likaantumista voitaisiin vähentää myös kumoamalla pintavarauksia. Alumiinioksidilla on nollavaraus pH:ssa 8–10 [52], kun taas korkeassa pH:ssa se on negatiivisesti varautunut ja matalassa pH:ssa positiivisesti varautunut. Alumiinioksidi vaihtaa neutraalilla pH-alueella pintavarausteen hyvin pienellä pH:n muutoksella. Tästä syystä pienikin prosessinesteen pH:n muutos voi saada aikaan prisman likaantumista vastakkaisesti varautuneilla kolloidipartikkeleilla. Etenkin sovelluksissa, joiden pH on lähellä neutraalia, prisman likaantumista voitaisiin vähentää pinnoittamalla se sellaisella materiaalilla, jolla on nollavarauspiste joko hyvin emäksisessä tai hyvin happamassa pH:ssa. Esimerkiksi piidioksidilla (SiO_2) on nollavaraus pH:ssa 2 [53] ja magnesiumoksidilla (MgO) on nollavaraus pH:ssa 13 [44].

Hydrofobisen lian kiinnittymistä prismaan voitaisiin vähentää tekemällä prisman pinnasta superhydrofiilinen, jolloin pinnalle muodostuu vesikalvo, joka estää lian kiinnittymisen prisman pintaan.

Prisman kiteytyvän likaantumisen vähentämiseksi yksi mahdollisuus on prisman lämmittäminen. Lämmittämisen johdosta olosuhteet kiteytymiselle eivät olisi niin suotuisat. Lämmittäminen voi kuitenkin olla teknologisesti vaikeaa, koska prosessinesteen ja prisman pinnan välillä on hyvin lämpöä johtava rajapinta.

Prisman likaantumisen vähentämiseksi on olemassa useita keinoja, joita kaikkia ei tämän työn puitteissa käydä läpi. Muutamat edellä kuvatut pinnoitteet ovat hyvin potentiaalisia vaihtoehtoja prisman puhtaanapysymisen edistämiseksi. Mikään yksittäinen pinnoite ei kuitenkaan toimi kaikissa prosessiympäristöissä, vaan pinnoite on valittava jokaiseen prosessiin niin, että se toimii likaantumisen vähentämiseksi juuri sen prosessin olosuhteissa.

8 Yhteenveto

Pysyvästi pintaan kiinnittynyt ja lisää epäpuhtauksia keräävä lika aiheuttaa ongelmia prosessiolosuhteissa. Likaantumiseen vaikuttavat muun muassa virtausolosuhteet, lämpötila, pitoisuudet, pH sekä likaavan aineen ja kiinteän pinnan ominaisuudet.

Virtaavissa putkisto-olosuhteissa pintaan kiinnittyneet epäpuhtaudet altistuvat jatkuvasti virtauksen sekä mahdollisten pesujen aikaansaamille voimille, jotka pyrkivät irrottamaan lian pinnasta. Jos likaavan aineen koheesivoimat ovat vahvempia kuin likaavan aineen ja pinnan väliset adheesivoimat, lika irtoaa rajapinnalta. Tällöin likaavan aineen pintaenergia on suurempi kuin kiinteän pinnan pintaenergia, eikä lika tartu pysyvästi pintaan. Jos adheesivoimat ovat vahvempia kuin koheesivoimat, lika repeää ja osa liasta jää pintaan kiinni. Tällöin kiinteän pinnan pintaenergia on suurempi kuin likaavan aineen pintaenergia.

Prosessinesteet ovat usein kolloidisia systeemejä, jotka aiheuttavat usein kiinteiden pintojen likaantumista. Kolloidien aiheuttamassa likaantumisessa keskeisessä asemassa ovat kolloidipartikkelien agglomeroituminen sekä kerrostuminen pintaan. Agglomeroitumisessa on tärkeässä osassa partikkelien kolloidinen tasapaino, joka määrittelee, pysyvätkö partikkelit dispergoituneena vai muodostavatko ne agglomeraatteja. Agglomeroitumisessa sekä kerrostumisessa voidaan erottaa kuljetus- ja kiinnittymisvaiheet. Kuljetusvaiheessa vaikuttavia mekanismeja ovat Brownin liike, nesteen liike sekä painovoimasta johtuva sedimentaatio. Tärkeimpiä kiinnittymisvaiheen kolloidisia vuorovaikutuksia ovat van der Waals -vuorovaikutus sekä sähköinen kaksoiskerros -vuorovaikutus. Van der Waals -vuorovaikutus on aina attraktiivinen, kun taas sähköinen kaksoiskerros -vuorovaikutus voi olla attraktiivinen tai repulsiivinen.

Prosessinesteissä, jotka ovat usein elektrolyyttiluoksia, ionien jakautuminen varautuneen partikkelien tai pinnan ympärillä ei ole yhtenäistä, mikä synnyttää sähköisen kaksoiskerroksen partikkelin/pinnan ympärille. Tällöin partikkelin pinnan varaus tasapainottuu vastakkaismerkkisesti varautuneilla vastaioneilla. Kolloidisessa systeemissä kaikilla kolloidipartikkeleilla on sama pintavarauus, jolloin sähköinen kaksoiskerros vuorovaikutus niiden välillä on aina repulsiivinen. Kiinteä pinta ja kolloidipartikkelit voivat kuitenkin kantaa samaa tai eri varausta, jolloin kolloidisesti tasapainossa olevat partikkelit voivat kerrostua pinnalle, joka on vastakkaismerkkisesti varautunut.

Kiteytymistä pinnalle tapahtuu, kun liuoksen liukenevien yhdisteiden pitoisuus kasvaa yli kylläisen liuoksen pitoisuuden, ja nämä yhdisteet kiteytyvät kiinteänä aineena pinnalle. Refraktometrin tapauksessa prisman kiteytyminen on kolloidien aiheuttaman likaantumisen ohella hyvin yleinen likaantumismekanismi. Refraktometrisovelluksissa kiteytymistä prismalle tapahtuu usein silloin, kun prisman pinta on kylmempi kuin prosessineste.

Työn kokeellisen osan tarkoituksena oli saada laboratorio-oloissa aikaan prisman likaantumista eri aineiden avulla sekä vaihtelevilla olosuhteilla. Lisäksi haluttiin tutkia likaantumisen vaikutuksia refraktometrin mittaustuloksiin. Työn tarkoituksena oli myös löytää toistettavia tapoja tuottaa prisman likaantumista.

Kolloidisista aineista prisman likaantumista saivat aikaan kerma sekä maitojauheen ja veden seos. Lisäksi kvartsijauheet aiheuttivat muutoksia mittaustuloksiin, mutta likaantumisen sijaan kyseessä oli pinnan peittyminen hiukkasilla, sillä kvartsihiukkaset eivät kiinnity mitenkään prismalle. Tavalliset maidot eivät aiheuttaneet prisman likaantumista. Maitojen aiheuttamaa prisman likaantumista tulee kuitenkin jatkossa tutkia ajallisesti pidempien kokeiden avulla, sillä maidot saavat usein refraktometrisovelluksissa aikaan prisman likaantumista. Hiilisuspension avulla ei myöskään saatu aikaiseksi likaantumista.

Kerman aiheuttama prisman likaantuminen voitiin havaita optisten kuvien heikentymisestä, QF-arvojen laskusta sekä taitekertoimen kasvusta kokeen alussa ajanjaksolla 20–100 sekuntia. Kerman aiheuttama likaantuminen ei kuitenkaan ollut pysyvää, sillä sekoitin sai aikaan kerman vaahtoutumisen.

Maitojauheen ja veden seos aiheutti prisman likaantumisen noin 200 ensimmäisen sekunnin aikana, jonka jälkeen likakerros kasvoi oletettavasti vielä ajanhetkeen 3000 sekuntia asti. Tämä voitiin päätellä QF-käyrän alun epätasaisuudesta ensimmäisen 200 sekunnin ajan, jonka jälkeen käyrä laski lähes lineaarisesti ajanjaksoon 3000 sekuntia asti. Likaantuminen näkyi myös taitekertoimen kasvuna ja optisten kuvien terävyyden häviämisenä.

Kvartsihiukkasten tapauksessa jokainen hiukkaskoko ja pitoisuus vaikuttivat mittaustuloksiin. Suurin hiukkaskoko aiheutti vähiten muutoksia mittaustuloksiin, kun taas pienin hiukkaskoko aiheutti eniten muutoksia. Melkein poikkeuksetta optisten kuvien laatu heikkeni sitä radikaalimmin, mitä pienempi hiukkanen ja mitä suurempi pitoisuus oli kyseessä. Prisman pinnan peittyminen voitiin havaita optisen kuvan heikkenemisen lisäksi myös äkillisestä QF-arvojen laskusta 0–10 sekuntia kokeen alkamisesta.

Pienin kvartsihiukkaskoko vastasi kolloidien kokoluokkaa. Vaikka kvartsihiukkaset eivät normaaleissa prosessioiloissa laskeutuisi prisman pinnalle, kokeiden avulla pystyttiin ainakin havainnollistamaan, miksi kolloidien kokoluokkaa olevat likapartikkelit ovat keskeisessä asemassa prisman likaantumisen.

Yleisesti kolloidien aiheuttamaa prisman likaantumista tulee tutkia lisää käyttämällä suurempia nestemääriä ja jäljittelemällä paremmin prosessiputkissa vallitsevia virtausolosuhteita. Tulevaisuudessa pitää myös tutkia, minkä suuruinen virtausnopeus on optimaalinen. Optimaalinen virtausnopeus on jokaisessa prosessissa yksilöllinen. Myös prosessiputken halkaisijan ja paikallisten muotojen vaikutusta likaantumiseen olisi hyvä tutkia tarkemmin. Tässä työssä käytetyn koejärjestelyn avulla voidaan kuitenkin tutkia esimerkiksi likaantumista vähentävien pinnoitteiden toimivuutta prisman päällä, kun likaavana aineena on jokin likaantumista aiheuttava kolloidinen aine.

Kiteytyivistä aineista prisman likaantumista saivat aikaiseksi kaliumnitraatti ja sakkaroosi. Maitojauheen laktoosin kiteytymisestä prismalle ei saatu luotettavia mittaustuloksia.

Kaliumnitraatin tapauksessa kiteytymistä ei voitu havaita optisista kuvista, mutta kiteytyminen näkyi hetkellisinä QF-arvojen laskuina. QF-arvot laskivat hetkellisesti myös kiteen liuetessa prismalta lämmitysvaiheessa. Lisäksi joissain tapauksissa kiteytyminen aiheutti indikoidun taitekertoimen laskun. Tämän ilmiön voi selittää

se, että prismalla oleva kaliumnitraattikide tekee prismaan kontaktissa olevasta liuoksesta ylikylläistä. Lisäksi kiteisen kaliumnitraatin taitekerroin on matalampi kuin liuenneen kaliumnitraatin. Jos prismalle kiteytyvän aineen taitekerroin kiteytyneenä on suurempi kuin taitekerroin liuenneena (niin kuin usein on), kiteytymisen saattaisi tunnistaa taitekertoimen äkillisenä kasvuna. Tätä teoriaa on kuitenkin testattava vielä jatkossa.

Osassa kokeista kaliumnitraatti muodosti prisman päälle löyhän kerrostuman sakkaa kiteen sijasta. Mittautuloksista ei kuitenkaan voitu erottaa, oliko muodostunut kerrostuma sakkaa vai kidettä. Löyhä sakka ei todellisuudessa välttämättä edes pysyisi prismalla refraktometrin asennustavasta johtuen.

Nesteen liike vaikuttaa myös kiteytymiseen/sakkautumiseen. Kun neste ei ollut liikkeessä, prisman päälle muodostui kahdessa kolmesta tapauksesta kidettä. Kun neste oli liikkeessä, kiteytyminen tapahtui vain kerran. Muilla kerroilla nesteen ollessa liikkeessä prisman päälle muodostui kuitenkin sakkaa.

Sakkarosin kiteytymisen tunnistaminen oli hankalampaa kuin kaliumnitraatin, sillä sakkarosia kiteytyi ja liukeni jatkuvasti prismalle/prismalta. Kiteytyminen voitiin kuitenkin tunnistaa QF-arvojen epätasaisuudesta sekä taitekertoimien suhteellisen muuttumattomista arvoista. Taitekertoimien olisi pitänyt muuttua enemmän lämpötilan muutosten seurauksena, joten voidaan olettaa, että prisman päälle oli muodostunut kidettä. Refraktometri siis mittasi ainakin osittain tämän kiteen taitekerrointa. Optisista kuvista kiteytymistä ei voitu havaita.

Kun ylikylläinen sakkarosiliuos ei ollut liikkeessä, kiteytymistä ei tapahtunut, vaan liuos pysyi ylikylläisenä liuoksena lämpötilagradientista huolimatta. Kun liuos oli liikkeessä, sakkarosia kiteytyi prismalle. Kiteytymisen sai oletettavasti aikaan virtauksen seinämistä irrottamat siemenkiteet, joiden vaikutuksesta liuoksessa muodostui helpommin kiteitä. Koejärjestelyssä liuoksessa näin muodostuneet kiteet painuivat painovoiman takia prisman pinnalle. Normaaleissa prosessioloissa kiteet eivät välttämättä laskeutuisi prisman pinnalle.

Työssä käytettävä koejärjestely kiteytyvän likaantumisen aikaansaamiseksi ei tarjoa täydellisesti prosessiolosuhteita vastaavia olosuhteita, mutta se tarjoaa kuitenkin toistettavan likaannuttamistavan, jonka avulla voidaan esimerkiksi tutkia erilaisten pinnoitteiden vaikutusta kiteytyvän likaantumisen vähentämiseksi. Tulevaisuudessa olisi myös hyvä tutkia kiteytyvää prisman likaantumista muidenkin aineiden avulla. Etenkin viherlipeäprosesseissa usein prisman likaantumista aiheuttavan pirsoniitin kiteytymistä tulisi tutkia tarkemmin. Myös virtauksen vaikutusta eri kiteytyvien aineiden käyttäytymiseen tulisi selvittää lisää koejärjestelyillä, jotka jäljittelevät paremmin virtaavia prosessiolosuhteita.

Erityisen mielenkiintoista olisi tutkia, mikä on turbulenttisen virtauksen vaikutus kiteytyvään likaantumiseen. Turbulenttinen virtaus nimittäin saattaa lisätä kiteiden yhteentörmäyksiä ylikylläisessä liuoksessa. Kiteiden yhteentörmäykset tuottavat helposti uusia kideytymiä, ja ytimien muodostuminen johtaa törmäyspintojen lisääntymiseen, mikä saattaa hidastaa suoraan prisman pinnalle tapahtuvaa kiteytymistä.

Kirkkaan likakerroksen vaikutuksia mittaustuloksiin pyrittiin selvittämään läpinäkyvän teipin avulla. Tulosten perusteella kirkkaan likakerroksen vaikutus voidaan

ainakin joskus havaita optiseen kuvaan syntyvän interferenssin avulla.

Työn tarkoituksena oli myös pohtia, mitä keinoja on olemassa prisman likaantumisen vähentämiseksi. Prisman likaantumisen vähentämiseksi on useita menetelmiä, joista työssä esiteltiin vain muutama. Jokaisessa menetelmässä on hyvät ja huonot puolensa, eikä mikään yksittäinen menetelmä toimi kaikissa prosessiympäristöissä.

Prisman voisi pinnoittaa matalaenergisellä pinnoitteella, jolloin adheesio likaa-
van aineen ja prisman välillä laskisi merkittävästi. Pinnasta tulisi tällöin hydrofobinen. Hydrofobinen pinta tosin kerää vesiympäristössä hydrofobista likaa. Prisman likaantumista voitaisiin vähentää myös kumoamalla pintavarauksia esimerkiksi piioksidi- tai magnesiumioksidi-pinnoitteen avulla. Etenkin hydrofobisen lian kiinnittymistä prismaan voitaisiin vähentää tekemällä prisman pinnasta superhydrofiilinen. Kiteytyvän likaantumisen vähentämisessä voisi toimia prisman lämmittäminen, jolloin prisman pinta olisi lämpimämpi kuin prosessiliuoksen lämpötila. Tämä tekisi prisman pinnasta epäsuotuisan kiteytymiselle.

Tämän diplomityön tuloksia tullaan tulevaisuudessa hyödyntämään jatkotutkimuksissa, jotka koskevat prisman puhtaanapysymisen edistämistä.

Viitteet

- [1] Kallio, T. Interfacial interactions and fouling in paper machines. Väitöskirja, Teknillinen korkeakoulu, puunjalostustekniikan osasto, Espoo, 2007.
- [2] Kallio, T. ja Kekkonen, J. Fouling in the paper machine web end. *Tappi Journal*, 2005, vol. 4, nro 10, s. 20–24.
- [3] Chen, J. Surface energy analysis of food moulding and demoulding. *NewFood*, 2009, vol. 12, nro 2, s. 59–61.
- [4] Young, H. D. ja Freedman, R. A. *University physics*. 9. painos. Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1996.
- [5] Mayer, D. T. ja Dittmer, C. Printing inks and related subjects. Verkkodokumentti. Päivitetty 20.0.1998. Viitattu 4.4.2011. Saatavissa: <http://www.hdm-stuttgart.de/projekte/printing-inks/>
- [6] Kendall, K. *Molecular adhesion and its applications*. Secaucus, New Jersey, USA, Kluwer academic publisher, 2001.
- [7] Knudsen, J. G. ja Katz, D. L. *Fluid dynamics and heat transfer*. New York, McGraw-Hill, 1958.
- [8] Elimelech, M. ja Gregory, J., Jia, X. ja Williams, R. A. *Particle deposition and aggregation -measurement, modeling and simulation*. Elsevier, 1995.
- [9] Myers, D. *Surfaces, Interfaces and Colloids*. New York, John Wiley and Sons, 1999.
- [10] Hiemenz, P. C. ja Rajagopalan, R. *Principles of Colloidal and Surfaces Chemistry*. Monticello, New York, Marcel Dekker, 1997.
- [11] Hunter, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. United Kingdom, Academic Press, 1988.
- [12] Verwey, E. J. W. ja Overbeek, J. T. G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam, NL, Elsevier, 1948.
- [13] Ottewill, R. H. ja Shaw, J. N. Electrophoretic Studies on Polystyrene Lattices. *Electroanal. Chem*, 1972, vol. 37, nro 6, s. 133–142.
- [14] Kallio, T., Kekkonen, J. ja Stenius, P. Acid/base properties and adsorption of an azo dye on coating pigments. *Journal of dispersion science and technology*, 2006, vol. 27, nro 6, s. 825–834.
- [15] Madigan, M. *Brock Biology of Microorganism*. San Francisco, Pearson Benjamin Cummings, 2009.

- [16] Israelacvili, J. N. The Measurement of Van Der Waals Dispersion Forces in the Range 1.5 to 130 nm. *Proceedings of the royal society A*, 1972, vol, 331, nro 1584, s. 19–38.
- [17] Hubbe, M. A. ja Rojas, O. J. Colloidal stability and aggregation of lignocellulosic materials in aqueous suspension: a review. *BioResources*, 2008, vol. 4, nro 4, s. 1419–1491.
- [18] Hubbe, M. A., Rojas, O. J. ja Venditti, R. A. Control of tacky deposits on paper machines ? a review. *Nordic pulp and paper research journal*, 2006, vol. 21, nro 2, s. 154–171.
- [19] Sillanpää, M., Sainio, P. ja Haapala, H. *Teollisesti valmistettujen nanohiukasten määrittäminen ympäristönäytteistä*. Helsinki, Suomen ympäristökeskus, 2010.
- [20] Warszynski, P. Coupling of hydrodynamic and electric interactions in adsorption of colloidal particles. *Advances in colloid and interface science*, 2000, vol. 84, s. 47–142.
- [21] Van de Ven, T. G. M. ja Mason, S. G. Comparison of Hydrodynamic and Colloidal Forces in Paper Machine Headboxes. *Tappi journal*, 1981, vol. 64, nro 9, s. 171–175.
- [22] Blanco, A., Negro, C., Otero, D., Sundberg, K., Tijero, J. ja Holmbom, B. Effects of wood polysaccharides on pitch deposition. *Nordic pulp and paper research journal*, 2000, vol. 15, nro 5, s. 607–613.
- [23] Barnes, H. A., Hutton, J. F. ja Walters, K. *An introduction to rheology. Rheology series 3*. Amsterdam, Elsevier, 1989.
- [24] McLaren, A. D. Adhesion of high polymers to cellulose. Influence of structure, polarity and tack temperature. *Journal of polymer science*, 1948, vol. 3, nro 5, s. 652.
- [25] Back, E. L. ja Salmén, N. L. Glass transitions of wood components hold implications for molding and pulping processes. *Tappi*, 1982, vol. 65, nro 7, s. 107.
- [26] McLaren, A. D. ja Seiler, C. J. Adhesion. III. Adhesion of polymers to cellulose and alumina. *Journal of polymer science*, 1949, vol. 5, s. 63.
- [27] Parks, G. A. ja de Bruyn, P. L. The zero point of charge of oxides. *J. Physical Chemistry*, 1962, vol. 66, s. 967–973 .
- [28] Wiesner, M. R. Committee Report: membrane processes in potable water treatment. *Journal AWWA*, 1992, Jan, s. 59–64.
- [29] Sippola, J. Epäpuhtauksien vaikutus monokaliumfosfaattikiteen kasvuun. Diplomityö, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, kemiantekniikan osasto, 2000.

- [30] Schäfer, A. I., Andritsos, N., Karabelas, A. J., Hoek, E. M. V., Schneider, R. ja Nyström, M. *Nanofiltration - Principles and applications. Chapter 20 (Fouling in nanofiltration)*. Elsevier, 2004, s. 169–239.
- [31] Seidel, A. ja Elimelech, M. Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control. *Journal of membrane science*, 2002, vol. 203, s. 245–255.
- [32] Frederick, W. J. Jr. ja Grace, T. M. *AIChE Symp. Ser. 75*, 1979, vol. 184, nro 95.
- [33] Mersmann, A. *Crystallization Technology Handbook*. New York, Marcel Dekker Inc., 1995.
- [34] Mullin, J. W. *Crystallization*. 3. painos, London, Butterworth-Heinmann, 1993.
- [35] Frederick, W. J. Jr. ja Krishnan, R. Pirssonite deposits in green liquor processing. *Tappi journal*, 1990, vol. 2, s. 135–140.
- [36] Van der Val, A., Minor, M., Norde, W., Zehnder, A. J. B ja Lyklema, J. Electrokinetic potential of bacterial cells. *Langmuir*, 1997, vol. 13, nro 2, s. 165–171.
- [37] Camesano, T. A. ja Abu-Lail, N. I. Heterogeneity in bacterial surface polysaccharides, probed on a single-molecule basis. *Biomacromolecules*, 2002, vol. 3, s. 661–667.
- [38] Rijnaarts, H. H. M., Norde, W., Lyklema, J. ja Zhender, A. J. B. Reversibility and mechanism of bacterial adhesion. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 1995, vol. 4, nro 1, s. 5–22.
- [39] Jucker, B. A., Zehnder, A. J. B. ja Harms, H. Quantification of polymer interactions in bacterial adhesion. *Environmental science and technology*, 1998, vol. 32, s. 2909–2915.
- [40] Kolari, M. Attachment mechanism and properties of bacterial biofilms on non-living surfaces. Väitöskirja, Helsingin yliopisto, 2003.
- [41] Stoodley, P., Sauer, K., Davies, D. G. ja Costerton, J. W. Biofilms as complex differentiated communities. *Annual review of microbiology*, 2002, vol. 56, s. 187–209.
- [42] Davies, D. G., Parsek, M. R., Pearson, J. P., Iglewski, B. H., Costerton, J. W. ja Greenberg, E. P. The Involvement of Cell-to-Cell Signals in the Development of a Bacterial Biofilm. *Science*, 1998, vol. 280, nro 5361, s. 295–298.
- [43] Mäntylä, T. Puhtaana pysyvät pinnat ja pinnoitteet. Verkkodokumentti. Tampereen teknillinen yliopisto, materiaaliopin laitos, kurssin ”Functional materials” pdf-luentokalvot vuodelta 2010. Viitattu 23.8.2011. Saatavissa: <http://www.tut.fi/plastics/lahti/Mantyla.pdf>

- [44] Levänen, E. Tekn. Lis. Tutkija. Tampereen teknillinen yliopisto, materiaaliopin laitos. Sähköpostihaastattelu 16.5.2011.
- [45] Mäntylä, T. Pintojen likaantumiseen vaikuttavat tekijät vesiympäristössä. Seminaarin esityskalvot. Tekes PINTA seminaari, Espoo, 21.-22.10.2003.
- [46] Chhatre, S. S., Guardado, J. O., Moore, B. M., Haddad, T. S., Mabry, J. M., McKinley, G. H., Cohen, R. E. Fluoroalkylated silicon-containing surfaces - Estimation of solid surface energy. Verkkodokumentti. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts. Viitattu 8.10.2011. Saatavissa: <http://web.mit.edu/nmf/publications/GHM154.pdf>
- [47] Lide, D. R. *Handbook of chemistry and physics*. 80. painos, CRC Press LLC, 1999.
- [48] Browne, C. A. *A handbook of sugar analysis*. 2. painos, New York, John Wiley and Sons, 1912.
- [49] Rolfs, J., Lacmann, R. ja Kipp, S. Crystallization of potassium nitrate (KNO_3) in aqueous solution I. Growth kinetics of the pure system. *Journal of Crystal Growth*, 1997, vol. 171, s. 174–182.
- [50] Leach, R. H. *The Printing Ink Manual* Padstow, Van Nostrand Reinhold, 1988.
- [51] Brecevic, L. ja Kralj, D. *Kinetics and mechanism of crystal growth in aqueous systems*. Teoksessa: Kallay, N. *Interfacial dynamics, surfactant science series*. New York, Dekker, 2000, s. 435–474.
- [52] Yang, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. New Jersey, John Wiley & Sons Inc., 2003.
- [53] Turku, I., Sainio, T. ja Paatero, E. Thermodynamics of tetracycline adsorption on silica. *Environmental Chemistry Letters*, 2007, vol. 4, s. 225–228.