

Mirjam Räsänen
Juha Tuusa

Kasviöljyjen puhdistaminen elektrostaattisesti

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Insinööri (AMK)
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Insinöörityö
9.10.2012

Tekijät Otsikko	Mirjam Räsänen, Juha Tuusa Kasviöljyjen puhdistaminen elektrostaattisesti
Sivumäärä Aika	86 sivua + 6 liitettä 9.10.2012
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Prosessi- ja ympäristötekniikka
Ohjaajat	Process Design Engineer Jyri Turkka, Neste Jacobs Yliopettaja Marja-Terttu Huttu
<p>Neste Oilin NExBTL-prosessin raaka-aineen esikäsittelyssä poistetaan kasviöljyjen sisältämät haitalliset epäpuhtaudet, etenkin fosforiyhdisteet ja metallit. Puhdistus toteutetaan muodostamalla öljystä ja pienestä määrästä vettä emulsio ja lisäämällä happoa ja emästä fosfolipidien paremman vesiliukoisuuden aikaansaamiseksi. Emulsio hajotetaan, jolloin vesi ja epäpuhtaudet poistuvat öljystä. Faasien erottamiseen käytetään tällä hetkellä separaattoria. Öljyssä olevat epäpuhtaudet ja hiekanjyvät aiheuttavat kuitenkin separaattorin kulumista sekä tukkeutumista ja häiritsevät näin prosessin vakaata toimintaa.</p> <p>Insinöörityön tarkoituksena oli selvittää, miten palmu- ja soijaöljyn esikäsittelyssä muodostetun emulsion hajottaminen onnistuu elektrostaattisesti sähkökenttää apuna käyttäen. Tavoitteena oli saada yleiskäsitys siitä, kuinka sähköinen erotus toimii, kun raaka-aineena on kasviöljy, ja millaisiin vesi- ja metallipitoisuuksiin elektrostaattisella erotuksella voidaan päästä.</p> <p>Työn teoriaosassa käydään läpi kasviöljyjen koostumusta ja niiden sisältämiä epäpuhtauksia sekä teoriaa vesi-öljyssä emulsiosta ja sähkökentästä. Kokeellinen osuus toteutettiin laboratoriomittakaavan koelaitteistolla, jossa öljyyn asetettuihin elektrodiverkkoihin johdettiin korkea jännite. Sähkökäsittelyn jälkeen öljyn annettiin laskeutua lämpökaapissa ja siitä otettiin näytteet tasaisin väliajoin.</p> <p>Koetuloksista ilmenee, että näillä koejärjestelyillä emulsio saatiin hajoamaan ja puhdistustulos fosforin ja metallien osalta oli hyvä. Nollakokeisiin verrattaessa huomattiin kuitenkin, että emulsio hajosi samassa ajassa jo pelkällä laskeutuksella. Sähkökenttä saa kuitenkin aikaan muutoksia emulsiosta, mikä nähdään jännitteen muuttumisesta kokeiden aikana. Emulsion pisarakoon tutkimisella voisi saada tarkempaa tietoa emulsion rakenteesta. Sähkökentän kyky hajottaa vahvempia, parempaan aineensiirtoon tähtääviä emulsioita, jotka eivät hajoa itsestään laskeutuksella, jää vielä tutkittavaksi.</p>	
Avainsanat	degumming, elektrostaattinen erotus, kasviöljy

Authors Title	Mirjam Räsänen, Juha Tuusa Electrostatic removal of impurities in vegetable oils
Number of Pages Date	86 pages + 6 appendices 9 October 2012
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	Process and Environmental Engineering
Instructors	Jyri Turkka, Process Design Engineer, Neste Jacobs Marja-Terttu Huttu, Principal Lecturer
<p>In the pretreatment process of Neste Oil's NExBTL production, harmful impurities in vegetable oils, especially phosphor compounds and metals, are removed. This is achieved by producing a water-in-oil emulsion and by adding acid and base, thus making the phospholipids more water-soluble. The emulsion is then separated to remove water and impurities from the oil. At the moment a separator is used for this purpose. Impurities and sand in the oil disturb stable operation of the process by causing erosion and jamming the centrifuge.</p> <p>The aim of this thesis was to give a general overview on how the electrostatic separation process works when using vegetable oils as a raw material. It was also important to find out how the amount of water and metal in oil decrease by using this technology.</p> <p>The composition of the vegetable oils and the impurities in them are explained in the theory part. Also the theory about water-in-oil emulsion and electric field is explained briefly. A laboratory scale installation was built to study the benefits of the electrostatic separation process in vegetable oil treatment.</p> <p>The results show that the emulsion separation and the results from the purification of phosphor and metal were good. However, it was noted that the emulsion separated by itself equally fast in control tests where only settling and no electricity was used. It is clear that the electric field causes changes in the structure of the emulsion. This can be seen as a change in voltage during electrostatic separation. By investigating the emulsion drop size, more information about the structure of the emulsion could be achieved. Further research is also required to study the efficiency of electric field in the separation of stronger emulsions allowing improved mass transfer.</p>	
Keywords	degumming, electrostatic separation, vegetable oil

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Raaka-aineet	3
2.1	Rasvat	3
2.1.1	Rasvahapot	3
2.1.2	Glyseroli	4
2.2	Palmuöljy	5
2.3	Soijaöljy	6
3	Raaka-aineiden epäpuhtaudet	8
3.1	Gumsien koostumus	8
3.2	Fosfolipidien vesiliukoisuus	9
4	Esikäsittely	11
4.1	Degumming-prosessi	11
4.2	Bleaching-prosessi	13
5	Elektrostaattinen erotus	14
5.1	Suolanpoistolaitteisto raakaöljylle	16
5.2	Teoriaa sähkökentän muodostumisesta	19
6	Emulsio	23
6.1	Emulsion muodostuminen	23
6.2	Stabiloituminen	25
6.3	Emulsion hajoaminen	27
6.3.1	Sedimentaatio ja pintaan nouseminen	29
6.3.2	Yhdistyminen	30
6.3.3	Sähköisesti aikaansaatu pisaroiden yhdistyminen	30
7	Analyysit	31
7.1	Viskositeetti	31
7.2	Vesipitoisuuden määrittäminen	33
7.3	Kokonaistyyppi	36
7.4	Metallien määrittäminen	36

8	Koelaitteisto	38
8.1	Koejärjestelyt	38
8.2	Öljyn alkukäsittely	39
8.3	Koeastia ja elektrodit	43
8.4	Sähkökenttä ja muuntaja	44
8.5	Näytteenotto	46
9	Kokeiden suunnittelu	48
9.1	Koetoiminta ja kokeiden suunnittelu	48
9.2	Alkukokeet palmuöljyllä	48
9.3	Kokeet palmuöljyllä laskeuttamalla ilman lämpökaappia	51
9.4	Vertailukelpoiset kokeet palmuöljyllä	52
9.5	Soijaöljykokeet	55
10	Tulokset	58
11	Tulosten analysointi	62
11.1	Koevirhe	62
11.2	Kokeiden toistettavuus	63
11.3	Nollakokeet	64
11.4	Palmuöljy	65
11.5	Yksittäisten muuttujien vaikutus tuloksiin	67
11.5.1	Vesilisäyksen määrä	68
11.5.2	Sähkökentän vaikutusaika	69
11.5.3	Sähkökentän teho	70
11.5.4	Sähkökentän voimakkuus	72
11.5.5	Sähkökentän käyttäytymisen vaikutus	72
11.6	Soijaöljy	75
11.6.1	Vesipitoisuus	75
11.6.2	Fosforipitoisuus	77
11.6.3	Metallipitoisuus	78
11.7	Rypsiöljy	79
12	Jatkotutkimukset	81
13	Yhteenveto	82
	Lähteet	84

Liitteet

Liite 1. Palmuöljyn tulokset

Liite 2. Soija- ja rypsiöljyn tulokset

Liite 3. Kokeiden työohje

Liite 4. Soijaöljyn vesipitoisuuden regressiomalli

Liite 5. Soijaöljyn fosforipitoisuuden regressiomalli

Liite 6. Soijaöljyn metallipitoisuuden regressiomalli

1 Johdanto

Insinööriyön tarkoituksena on tutkia kokeellisesti sähköstaattisen erotuksen toimivuutta kasvirasvojen puhdistuksessa. Työ tehtiin Neste Oilin ja Metropolia Ammattikorkeakoulun yhteisenä projektina kevään 2012 aikana. Kasvirasvat ja -öljyt ovat uusiutuvan dieselin raaka-aineita. Ennen biodieselin valmistusprosessia niiden sisältämät epäpuhtaudet poistetaan esikäsittelyssä. Öljyn sisältämät metallit, etenkin fosforiyhdisteet, aiheuttavat haittaa prosessille jatkokäsittelyssä. Uutena puhdistuskeinona halutaan tutkia, voisiko raakaöljylle käytössä oleva sähköinen menetelmä parantaa kasvirasvojen esikäsittelyä.

Aiheesta on tehty kirjallisuustyö, jossa selvitettiin mahdollisuutta soveltaa sähköistä menetelmää teknisille rasvoille. Tulosten perusteella menetelmää voidaan soveltaa, mutta käytännön tutkimustuloksia ei löytynyt. (Majorin 2011.)

Tällä hetkellä kasviöljyille on kaksi erillistä esikäsittelyä: degumming ja bleaching. Degumming-vaiheessa fosfolipidit hydratoituvat ja agglomeroituvat gumsseiksi. Happolisäys (acid degumming) muuttaa ei-hydratoituvia fosfolipidejä hydratoituvaan muotoon ja irrottaa metalleja fosfolipideistä. Öljyn sisältämät vesiliukoiset metalliyhdisteet ja suolat liukenevat vesifaasiin. Degumming-vaiheen vesi-, happo- ja emässekoituksissa muodostuu öljyn ja veden emulsio. Gumsit ja metallit erotetaan öljystä separaattorilla, jolloin epäpuhtaudet poistuvat raskaan faasin mukana. Emulsiota ei kuitenkaan saada täysin erotettua separoinnilla. Bleaching-vaiheessa öljylle tehdään happokäsittely ja öljyyn vielä jääneet epäpuhtaudet ja vesi poistetaan adsorptiolla.

Degumming-prosessille aiheuttavat ongelmia raaka-aineen kiinteät epäpuhtaudet. Etenkin palmuöljyn mukana kulkeutuva hiekka aiheuttaa kulumaa separaattorissa. Separattorissa pyörii 50–100 toisiaan hyvin lähekkäin olevaa levyä, joten ne myös tukkeutuvat herkästi kiintoaineiden vaikutuksesta. Tiheistä huoltoväleistä aiheutuu ylimääräisiä kustannuksia. Sähköisessä menetelmässä ei ole liikkuvia osia, joten sen huolto olisi huomattavasti helpompaa.

Sähköstaattisen erotuksen etuna olisi myös separointia parempi emulsion hajottamiskyky. Sähkökentän avulla voidaan saada pienetkin pisarat yhdistymään, jolloin puhdistustulos paranee. Vahvempaa eli pienempipisaraista emulsiota käytettäessä faasien välinen pinta-ala suurenee, jolloin aineensiirto öljystä vesifaasiin on parempi. Tällä voitaisiin päästä vielä parempaan puhdistustulokseen. Puhtaampi raaka-aine kasvattaisi myös katalyytin käyttöikää uusiutuvan dieselin varsinaisessa valmistusprosessissa.

Elektrostaattinen erotus on tällä hetkellä käytössä raakaöljyn esikäsitelyssä. Raakaöljyn esikäsitelyssä eli suolanpoistossa öljy puhdistetaan muodostamalla ensin vahva emulsio veden kanssa. Emulsio hajotetaan elektrostaattisesti sähkökentän avulla. Elektrodiin väliin muodostetaan vahva sähkökenttä, joka saa pienetkin pisarat yhdistymään toisiinsa. Tarpeeksi suuriksi kasvaneet pisarat laskeutuvat ja erottuvat nopeasti. Tällaista laitteistoa käytettiin suunnittelun lähtökohtana.

Metropolian prosessilaboratorioon suunniteltiin ja rakennettiin laboratoriomittakaavan pilottilaitteisto. Öljyn alkukäsittely tehtiin degumming-prosessin mukaan. Separoinnin sijaan tehtiin sähkökäsittely ja laskeutus. Öljystä tutkittiin vesipitoisuus sekä metallipitoisuudet. Laskeutumista seurattiin myös visuaalisesti ottamalla valokuvia.

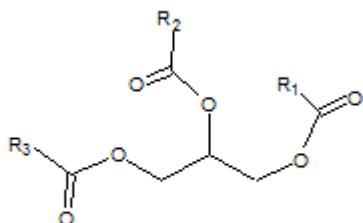
Työn suunnittelussa ja toteutuksessa on ollut hyvin monta kiinnostavaa eri muuttujaa, joiden vaikutusta kokonaistuloksiin ei tiedetty. Näitä pyrittiin aluksi karsimaan, jotta voitaisiin hyödyntää koesuunnittelua. Lopulta tarkemmin tutkittaviksi muuttujiksi valittiin sähkökentän aika ja teho sekä öljyn vesilisäyksen määrä. Emulsion muodostuksessa käytettiin Neste Oilin laboratoriossa käytössä ollutta sekoitusnopeutta ja -aika.

Työn alussa on käsitelty eri raaka-aineita ja niiden ominaisuuksia sekä emulsioon ja sen hajoamiseen liittyvää teoriaa. Sen jälkeen on perehdytty teknisten rasvojen esikäsitelyprosesseihin sekä raakaöljyn elektrostaattisen erotuksen toimintaperiaatteisiin. Kokeellisessa osassa on esitelty kokeiden toteutus ja koelaitteisto. Kaikki analyysit tehtiin Nesteen laboratoriossa. Tulosten tarkastelussa on tehty yhteenveto eri muuttujien vaikutuksesta.

2 Raaka-aineet

2.1 Rasvat

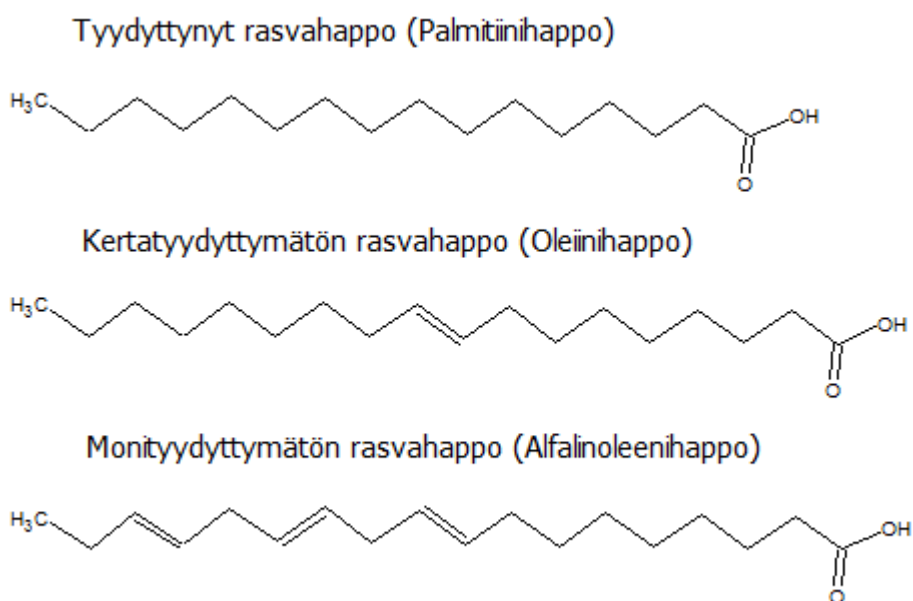
Rasvat koostuvat glyserolista ja rasvahapoista, jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa esteröitymisreaktiolla. Rasvan yleinen rakenne on esitetty kuvassa 1. Kuvassa R tarkoittaa pitkää, usein yli 14 hiilen rasvahappoketjua. Rasvat luokitellaan tyydyttyneisiin ja tyydyttymättömiin riippuen siitä, kuinka monta kaksoissidosta hiiliketjut sisältävät. Yleisesti eläinrasvoissa on huomattavasti enemmän tyydyttyneitä rasvahappoja kuin kasvirasvoissa. Tyydyttyneet rasvahapot nostavat rasvojen sulamispistettä. Monet kasvirasvat ovatkin huoneenlämmössä juoksevia johtuen niiden suuresta tyydyttymättömien rasvahappojen määrästä. (Heino & Vuento 2004.)



Kuva 1. Rasvan yleinen rakennekaava.

2.1.1 Rasvahapot

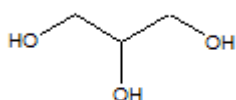
Rasvahapot ovat rasvojen toinen pääainesosa. Ne ovat pitkäketjuisia monokarboxyylihappoja. Lähes kaikki luonnossa esiintyvät rasvahapot sisältävät parillisen määrän hiiliatomeja ja niiden hiiliketjun pituus vaihtelee 4 ja 28 välillä. Luonnon rasvahapot ovat heikkoja happoja. Rasvahapot jaotellaan tyydyttyneisiin, tyydyttymättömiin ja monitydyttymättömiin riippuen siitä kuinka monta kaksoissidosta niiden hiiliketju sisältää. Tyydyttyneissä rasvahapoissa ei ole lainkaan kaksoissidoksia, tyydyttymättömissä on yksi kaksoissidos ja monitydyttymättömissä rasvahapoissa on kaksi tai useampia kaksoissidoksia. Kuvassa 2 on esitetty tyydyttynyt, kertatyydyttymätön ja monitydyttymätön rasvahappo. (Heino & Vuento 2004; Structural Biochemistry 2012.)



Kuva 2. Esimerkit tyydyttyneestä, kertatyydyttyneestä ja monityyydyttyneestä rasvahaposta.

2.1.2 Glyceroli

Glyseroli on kaikkien rasvojen perusosa, josta muodostuu rasvoja esteröitymisreaktiolla rasvahappojen kanssa. Glyserolin rakenne on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Glyserolin eli 1,2,3-trihydroksipropanin rakennekaava

Glyseroli itsessään on kolmen arvoinen alkoholi, ja huoneenlämmössä se on väritöntä ja jäykkäjuoksuista nestettä. Glyseroli on hygroskooppinen ja lyhyiden alkoholien tapaan täysin veteen liukeneva. (Ojanen 2012: 4.)

2.2 Palmuöljy

Palmuöljy koostuu pääasiassa rasvoista ja vapaista rasvahapoista. Suurin osa palmuöljyn kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista määräytyy rasvojen rasvahappoketjujen pituuksista ja tyydyttymisasteista. Rasvojen sisältämien rasvahappoketjujen pituudet vaihtelevat 12 ja 20 hiilen välillä. Pääosa rasvahappoketjuista on kuitenkin 16 ja 18 hiilen mittaisia. Palmuöljyn rasvahappokoostumus on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Palmuöljyn rasvahappokoostumus. Rasvahappoketjun pituudessa ensimmäinen luku kuvaa hiiliketjun pituutta ja toinen luku hiiliketjussa olevien kaksoissidoksien määrää. (Hui 1996: 278.)

Rasvahappoketjun pituus	m-% kokonaismäärästä	
	Keskiarvo	Vaihtelu
12:0	0,23	0,1-1,0
14:0	1,09	0,9-1,5
16:0	44,02	41,8-46,8
16:1	0,12	0,1-0,3
18:0	4,54	4,2-5,1
18:1	39,15	37,3-40,8
18:2	10,12	9,1-11,0
18:3	0,37	0-0,6
20:0	0,38	0,2-0,7

Taulukosta havaitaan, että noin 50 % palmuöljyn rasvahapoista on tyydyttyneitä. Palmuöljyn tarkka koostumus vaihtelee maaperän ja sään mukaan. Voidaan kuitenkin sanoa, että palmuöljy sisältää noin 10 % kolmityydyttyneitä, 48 % kaksityydyttyneitä, 35 % kertatyydyttyneitä ja 7 % tyydyttymättömiä rasvoja. Palmuöljyssä on myös pieniä määriä osittaisia glyseridejä, joissa glyserolin kaikki alkoholiryhmät eivät ole esteröityneet. (Hui 1996: 260-280; Pandey 2009: 184-185; Soetaert & Vandamme: 79.)

Palmuöljy sisältää myös pieniä määriä muita yhdisteitä. Nämä yhdisteet ovat pääasiassa haitallisia biodieselin tuotantoprosessia ajatellen. Epäpuhtauksiin kuuluvat esimerkiksi erilaiset väriyhdisteet, fosfolipidit, hiilihydraattijäämät ja alifaattiset alkoholit. Epäpuhtauksien määrä jää alle yhteen prosenttiin öljyn kokonaismassasta.

Palmuöljyn fysikaalisista ominaisuuksista oleelliset ovat tiheys, sulamispiste ja viskositeetti. Palmuöljyn tiheys 50 °C:ssa on 0,89 kg/l ja sulamispiste vaihtelee öljyn laadusta riippuen välillä 31,1–37,6 °C. Palmuöljyn viskositeetti muuttuu paljon lämpötilan mukaan. Viskositeetti on 20 °C:ssa 88,8 mPas, 40 °C:ssa 38,2 mPas, ja 60 °C:ssa 20,1 mPas. (Hui 1996: 260–280; De Almeida ym. 2002.)

2.3 Soijaöljy

Soijaöljy sisältää suuren määrän tyydyttymättömiä rasvahappoja. Koko rasvahappokoostumus on esitetty taulukossa 2. Taulukon arvot ovat suuntaa antavia, koska öljy on luonnontuote ja sen ominaisuuksiin vaikuttavat monet seikat kasvupaikasta ja säästä lähtien. Soijaöljy sisältää huomattavasti enemmän tyydyttymättömiä rasvahappoja kuin palmuöljy. Tämä on suurin syy sille, että soijaöljyn sulamispiste on huomattavasti alhaisempi. Soijaöljyn sulamispiste on -16 °C, tiheys 0,92 kg/l ja viskositeetti 25 °C:ssa on 50,9 mPas. (Hui 1996; Melting Point of Oils 2012.)

Taulukko 2. Soijaöljyn rasvahappokoostumus. Rasvahappoketjun pituudessa ensimmäinen luku kuvaa hiiliketjun pituutta ja toinen luku hiiliketjussa olevien kaksoissidoksien määrää. (Hui 1996: 499.)

Rasvahappoketjun pituus	m-% kokonaismäärästä	
	Keskiarvo	Vaihtelu
12:0	0,1	-
14:0	0,2	<0,5
16:0	10,7	7-12
16:1	0,3	<0,5
18:0	3,9	2-5,5
18:1	22,8	20-50
18:2	50,8	35-60
18:3	6,8	2-13
20:0	0,2	<1,0
20:1	-	<1,0
22:0	-	<0,5

Taulukossa 3 on esitetty soijaöljyn sisältämät ainesosat. Biodieselin tuotantoprosessin kannalta oleellista on päästä eroon fosfolipideistä, metalleista ja muista epäpuhtauksista, jotka ovat haitallisia jatkoprosessille.

Taulukko 3. Soijaöljyn koostumus (Hui 1996: 499.)

	m-% kokonaismäärästä
Triglyseridit	95-97
Fosfatidit	1,5-2,5
Vapaat rasvahapot	0,3-0,7
Metallit	ppm
Rauta	1,3
Kupari	0,03-0,05

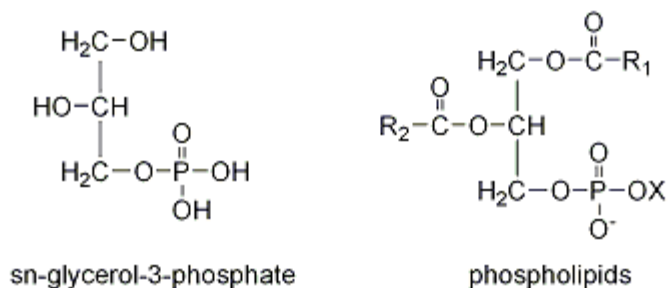
3 Raaka-aineiden epäpuhtaudet

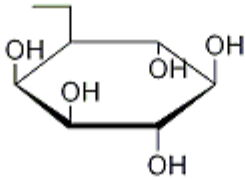
Degumming on askel, joka tapahtuu kasviöljyjen käsittelyn alkuvaiheessa. Sen tarkoituksena on poistaa kaikissa kasviöljyissä esiintyviä epäpuhtauksia, joista suurin osa koostuu fosfolipideistä, tokoferoleista, väripigmenteistä, steroleista ja hapettuneista materiaaleista. Lisäksi öljyt sisältävät pieniä määriä metallisuoloja, jotka ovat haitallisia aineita öljynjalostuksen jatkovaiheille. Degumming-vaiheessa näistä epäpuhtauksista muodostuu gumsia. Gumsin sisältämät metallit aiheuttavat likaantumista prosessin jatkovaiheissa sekä korroosiota auton moottorissa, joten niiden poistaminen on tärkeää jo prosessin alkuvaiheessa. (Cheryan 1998: 408; Carr 1978.)

Degumming-vaiheen perusidea on lisätä öljyyn vettä voimakkaasti sekoittaen, jolloin epäpuhtaudet liukenevat veteen ja ne saadaan poistettua öljystä veden mukana. Degumming voidaan toteuttaa pelkkänä vesipesuna, tai siinä voidaan käyttää happoa ja emästä tehostamaan eri yhdisteiden vesiliukoisuutta. (Cheryan 1998: 408.)

3.1 Gumsien koostumus

Kaikki kasviöljyt sisältävät niin kutsuttuja gumseja, jotka koostuvat pääasiassa erilaisista fosforia sisältävistä rasvoista eli fosfolipideistä. Fosfolipidit ovat samankaltaisia muiden öljyssä esiintyvien rasvojen kanssa, mutta yhteen lipidin alkoholipäistä on kiinnittynyt fosforihappomolekyylä, jonka jatkoksi voi kiinnittyä useita erilaisia molekyyliketjuja. Gumseja muodostuu, kun öljyyn absorboituneeseen veteen liukenee fosfolipidejä. Yleisimmät fosfolipideihin liittyneet molekyyliketjut ovat vety, etanoliamiini, koliini ja inositoili. Erilaisten fosfolipidien rakennekaavat on esitetty kuvassa 4. (Dijkstra 2011.)



name of X-OH	formula of X	name of phospholipid
water	—H	phosphatidic acid
ethanolamine	—CH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺	phosphatidylethanolamine
choline	—CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺	phosphatidylcholine
myoinositol		phosphatidylinositol
glycerol	—CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	phosphatidylglycerol

Kuva 4. Fosfolipidien päätyypit (Phospholipids 2006).

3.2 Fosfolipidien vesiliukoisuus

Degumming-vaihe perustuu pitkälti fosfolipidien vesiliukoisuuteen, joka taas riippuu siitä, millainen molekyyliketju fosforihapon perään on kiinnittynyt. Osa fosfolipideistä on luonnostaan vesiliukoisia ja näin ollen helposti erotettavissa. Veteen hyvin liukenevia fosfolipidejä ovat fosfatidyyli-inositoli ja fosfatidyylikoliini. Nämä liukenevat veteen, koska niiden fosforiin liittyneet ketjut ovat vesiliukoisia. Inesitolissa on useita alkoholiryhmiä, jotka tekevät siitä veteen liukenevan. Koliinissa taas on positiivisesti varautunut aminoryhmä, joka tekee siitä vesiliukoisen. Nämä fosfolipidit ovat vesiliukoisia kaikilla pH-alueilla. (Dijkstra 2011.)

Ongelmia tuottavat pääasiassa veteen liukenemattomat fosfolipidit, joita ovat fosforihappo ja fosfatidyylietanoliamiini. Veteen liukenemattomien gumsien erotusta voidaan parantaa lisäämällä vesi-öljyssä emulsioon happoa tai emästä. Fosfatidyylietanoliamiini on vesiliukoinen vain matalilla pH-alueilla. Korkeammilla pH-arvoilla fosfatidyylietanoliamiinin positiivisesti varautunut aminoryhmä muodostaa molekyylin sisäisen suolan negatiivisesti varautuneen fosfaattiryhmän kanssa. Tämä reaktio tekee fosfatidyylietanoliamiinista veteen liukenemattoman. Fosforihappo taas ei liukene veteen muuta kuin korkeammilla pH-alueilla. Fosforihappo alkaa hydrolysoitua, kun pH-arvo nousee yli viiden ja suurin osa fosforihaposta onkin vesiliukoista jo neutraalin pH:n alueella. Ongelmia aiheuttaa fosforihapon ja kalsiumin muodostama suola, joka ei liukene veteen millään pH-alueella. (Dijkstra 2011; Zufarov ym. 2008: 322.)

Suoloja muodostuu, kun kalsium reagoi kahden fosforihapon happiatomin kanssa. Suurin osa veteen liukenemattomasta fosforista muodostuu näistä kalsiumsuoloista. Suolat voidaan hajottaa lisäämällä liuokseen emästä. Hydroksidi-ioni reagoi suolan kanssa kahdella eri tavalla, jotka molemmat tekevät suolasta vesiliukoisen. Hydroksidi-ioni voi kiinnittyä suoraan fosforiin, jolloin kalsium irtoaa kahdenarvoisena ionina, tai hydroksidi voi kiinnittyä kalsiumiin, jolloin suola saa negatiivisen varauksen ja muuttuu vesiliukoiseksi. (Dijkstra 2011.)

Kun öljyä käsitellään hapolla tai emäksellä, pitää sekoituksen olla erittäin voimakas, koska fosfolipidin ja hapon reagoiminen vaatii, että kaksi eri faasien sisällä olevaa pientä partikkelia kohtaavat toisensa. Käytännössä tilanne on usein niin, että reaktio ei ehdi tapahtumaan täydellisesti, joko ajan puutteen vuoksi tai sekoituksen riittämättömyyden takia. Tästä syystä happo- ja emäskäsittelynkkin jälkeen öljyyn jää vielä fosfolipidejä. (Dijkstra 2011.)

4 Esikäsittely

4.1 Degumming-prosessi

Esikäsittelyjen tarkoitus on poistaa öljyn sisältämät metalli- ja fosforiyhdisteet sekä etenkin palmuöljyn mukana tuleva hiekka. Etenkin metallit ja fosfori ovat hyvin haitallisia uusiutuvan dieselin jalostusvaiheen katalyytille ja toimivat siten katalyyttimyrkkyinä. Pienijakoinen hiekka taas tukkii prosessia ja aiheuttaa kulumista. (Solantie & Turkka 2012.)

Degumming-periaatteella voidaan puhdistaa suuriakin fosforipitoisuuksia sisältäviä öljyjä. Soijaöljyn syöttö sisältää fosforia keskimäärin 250 ppm, ja pitoisuus vähenee puhdistuksella 50 ppm:ään. Palmuöljyn syöttö taas sisältää yleensä noin 15 ppm fosforia. Tärkeimmät poistettavat metallit ovat fosfori, magnesium, kalsium ja natrium. Etenkin kahdenarvoiset Mg^{2+} - ja Ca^{2+} -ionit ovat haitallisia jatkoprosessille. Degumming-prosessilla öljystä erottuu voin näköistä gumsia, minkä mukana epäpuhtaudet poistuvat. Gums sisältää fosfolipidiyhdisteitä ja fosfatideja sekä öljyä. Fosforiyhdisteet muodostavat gumsien epäpuhtauksista suurimman osan. Vettä poistuu myös gumsin erotuksen yhteydessä. (Solantie & Turkka 2012.)

Neste Oilin degumming-prosessilla puhdistetaan pääsääntöisesti siemenöljyjä. Raaka-aineina käytetään pääasiallisesti rypsi-, rapsi- ja soijaöljyjä. Prosessi ja erityisesti separointi on melko herkkä raaka-aineen vaihteluille, joten prosessissa tarvitaan jatkuvasti hienosäätöä. (Turkka 2012a.)

Öljy suodatetaan aluksi suurempien epäpuhtauksien poistamiseksi. Suodatin ei ole kovin tiheä, joten se poistaa vain suuret kiinteät hiukkaset, kuten esimerkiksi hiekkaa ja irtoroskia. Seuraavaksi öljy käsitellään sitruunahapolla, minkä tarkoitus on saada fosforiyhdisteet muuttumaan vesiliukoisiksi. Öljy kuumennetaan ensin lämmönvaihtimella 70–80 °C:seen, ja siihen sekoitetaan sitruunahappo tehosekoittimella. Hapon annetaan vaikuttaa 15 minuuttia viipymäreaktorissa. (Turkka 2012a.)

Happokäsittelyn jälkeen öljyyn lisätään vettä sekä lipeää (NaOH) pH:n säätämiseksi. Vettä lisätään noin 2 m-% syötöstä ja lipeää noin 0,01-0,04 m-% syötöstä. Lipeän ja veden lisäyksen yhteydessä muodostetaan voimakas emulsio öljystä ja vedestä. Sekoitus tehdään staattisella sekoittimella. Tämän jälkeen emulsio jäädytetään 30–75 °C:seen ja siirretään hydratointireaktoriin, jossa gumsit saavat rauhassa muodostua tunnin viipymän aikana. Reaktorissa on kevyt sekoitus. Viipymän aikana fosforyyhdisteet siirtyvät öljystä vesifaasiin. (Turkka 2012a.)

Öljy lämmitetään uudelleen 70–80 °C:seen viskositeetin laskemiseksi ennen separointia. Muodostuneet gumsit ja vesi erotetaan öljystä separaattorilla. Gumseille on vielä kuivausmahdollisuus veden poistamiseksi kuivaimessa, minkä jälkeen poistettu öljysakka viedään kontteihin ja kuljetetaan hävitettäväksi. Gumsit voidaan viedä mädätykseen, kompostointiin tai käyttää eläinrehuna. (Turkka 2012a.)

4.2 Bleaching-prosessi

Bleaching-prosessia voidaan käyttää ainoana puhdistuksena tai lisäpuhdistuksena degumming-vaiheen jälkeen, jolloin sen avulla poistetaan öljyyn vielä jääneet metalli- ja fosforyhdisteet sekä muut epäpuhtaudet. Adsorptiomenetelmä sopii paremmin pienemmille fosforipitoisuuksille. Suuret fosforipitoisuudet voivat ylikuormittaa ja tukkia adsorptiomaan imeytyskyvyn, jolloin pienemmät hiukkaset jäävät öljyn joukkoon. Bleachingin tarkoitus on fosforyhdisteiden lisäksi poistaa kasviöljyjen sisältämiä väriaineita, kuten karotenoideja ja lehtivihreää. (Cheryan 1998: 411.)

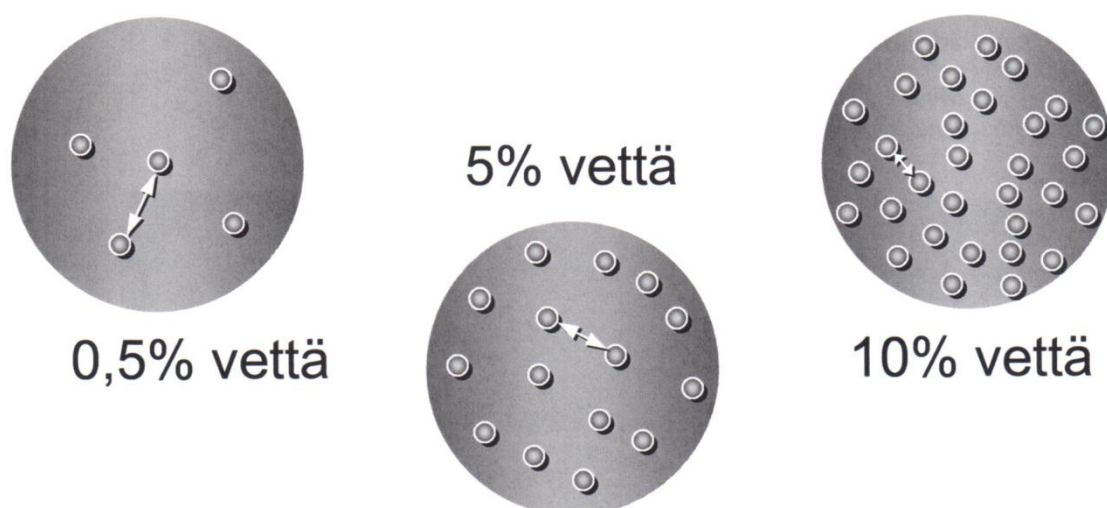
Puhdistettavalle öljylle tehdään ensin samanlainen happokäsittely kuin degumming-vaiheessa. Sitruunahapon annetaan reagoida öljyn kanssa retentioreaktorissa noin 10 minuutin viipymäajan, jonka aikana epäpuhtaudet muuttuvat vesiliukoisiksi. Happokäsittelyn jälkeen öljyyn lisätään adsorptioaineena huokoista adsorptiomaata tyypillisesti noin 0,5 % syötöstä. Adsorptioreaktorissa väriaineiden ja epäpuhtauksien annetaan imeytyä joukkoon sekoitettuun adsorptiomaahan 80 °C:ssa 20–30 minuuttia. Sen jälkeen öljy kuumennetaan noin 100 °C:ksi kuivausta varten. Öljy sisältää tässä vaiheessa noin 0,3–0,4 % vettä. Öljy kuivataan tyhjiössä, minkä jälkeen öljyn vesipitoisuus putoaa tasolle 0,1 %. (Turkka 2012a.)

Suodatus tapahtuu lehtisuodattimilla. Suodattimille ajetaan ensin suodatinlevyjen päälle pre-coat-kakku eli noin 2 mm kerros puhdasta adsorptiomaata. Tämä kerros suojaa metallipintaa gumsien kiinni tarttumiselta. Levyjen pintaan kertyvä adsorptioma ja epäpuhtaudet toimivat edelleen lisäsuodatusaineena öljyn virratessa kasvavan savikakun läpi. Suodatin tyhjenetään tärisyttämällä, jolloin käytetty savikakku irtoaa. Varsinaisen suodatuksen jälkeen tehdään vielä varmistussuodatus. Adsorptioma ei saa päästä prosessin läpi, sillä sen pienet hiukkaset voivat tukkia katalyyttipedin dieselin valmistusprosessissa. (Turkka 2012a.)

Suodatusapuaineena voidaan käyttää piimaata sekä adsorptiomaata. Käytettyyn adsorptiomaahan sitoutuu noin 25 % öljyä, ja se voidaan hyötykäyttää energianlähteenä polttamalla. Lämpöarvoa sillä on 15 MJ/kg, eikä se sisällä vaarallisia aineita, joten se voidaan polttaa sellaisenaan. Tavallisiin polttoaineisiin verrattuna se sisältää vähemmän haitallisia aineita, mutta tuhkapitoisuus on korkeampi. (Ympäristölupa 2008.)

5 Elektrostaattinen erotus

Raakaöljyn käsittelyn alkuvaiheessa siitä erotetaan vesi ja suolat, jotka ovat käytännössä kaikki veteen liuenneita. Vesi esiintyy sekä vapaana vetenä että pieninä öljyn seassa olevina pisaroina muodostaen vesi-öljyssä emulsion. Veden ja suolojen poistaminen öljystä ennen varsinaista jalostusprosessia on tärkeää, koska vedessä olevat suolat reagoivat prosessiolosuhteissa muodostaen syövyttäviä yhdisteitä, esimerkiksi suolahappoa. Pienten vesipisaroiden ja suolojen tasaisen poistumisen varmistamiseksi öljyyn lisätään 3 – 6 m-% vettä sekoitusventtiilin kautta. Hyvin raskaat öljyalaadut voivat vaatia jopa 10 % vesilisäyksen. Lisätyn veden pisarakoossa pyritään samaan suuruusluokkaan kuin öljyssä jo olevien suolavesipisaroiden koko. Kuvassa 5 on esitetty eri vesilisäysten vaikutus pisaroiden etäisyyksiin olettaen pisaroiden olevan samankokoisia alkuperäisten suolavesipisaroiden kanssa. (Keskinen ym. 2006: 5, 6.)



Kuva 5. Veden määrän vaikutus vesipisaroiden etäisyyksiin. (Keskinen ym. 2006: 6.)

Veden poistaminen vesi-öljyssä emulsiosta perustuu kolmen peräkkäisen vaiheen tapahtumiseen. Ensimmäinen vaihe on emulsion hajottaminen, jossa heikennetään ja murretaan vesipisaroiden stabilisoivat pintavoimat. Yleisesti tämä toteutetaan lämpötilaa nostamalla tai käyttämällä pintavoimia heikentäviä kemikaaleja. Toinen vaihe on pisaroiden yhdistyminen, jossa vesipisarot yhdistyvät toisiinsa muodostaen suurempia pisaroita. Kolmas ja viimeinen vaihe on pisaroiden erottuminen painovoimaan perustuvan laskeutuksen avulla. Mitä suurempia vesipisarot ovat, sitä nopeammin erottuminen tapahtuu. (Abdel-Aal ym. 2003.)

Emulsion hajotuksessa vaiheet tapahtuvat peräkkäin, eli hitain vaihe määrittää koko prosessin nopeuden. Pisaroiden yhdistyminen ilman erillisiä apukeinoja on selkeästi hitain vaihe, ja tästä syystä sähkökentän käyttö tätä vaihetta nopeuttamaan on tärkeää. Käytännössä vesipisaroiden kasvaessa riittävän suuriksi ja viskositeetin ollessa riittävän alhainen laskeutumiseen kuluva aika riippuu emulsion hajoamisnopeudesta. (Abdel-Aal ym. 2003.)

Sähkökentän käyttöä emulsion hajottamisessa kutsutaan elektrostaattiseksi erotukseksi. Erotuksessa öljy altistetaan suurijännitteiselle sähkökentälle. Sähkökentän voimakkuus on yleisesti 10 ja 20 kV välillä, ja se vaikuttaa emulsion hajoamiseen kolmella eri tavalla. Se vahvistaa vesimolekyylien välisiä dipolivuorovaikutuksia nopeuttaen pisaroiden yhdistymistä. Se saa vesipisarot värähtelemään, mikä heikentää vesipisaroiden pintavoimia. Lisäksi sähkökenttä muuttaa vesipisarot ellipsin muotoisiksi, mikä lisää vesipisaroiden pinta-alaa. Näistä syistä sähkökenttä saa vesipisarot yhdistymään ja kasvamaan kooltaan niin suuriksi, että ne erottuvat nopeasti laskeutumalla. On syytä ottaa huomioon, että elektrostaattisessa erotuksessa sähkökentän luomisessa käytetään vaihtovirtaa, joka aiheuttaa sähkökentän suunnan jatkuvan muutoksen. Tasavirta voisi aiheuttaa elektrolyysiä ja kaasun muodostusta. (Abdel-Aal ym. 2003; Keskinen ym. 2006.)

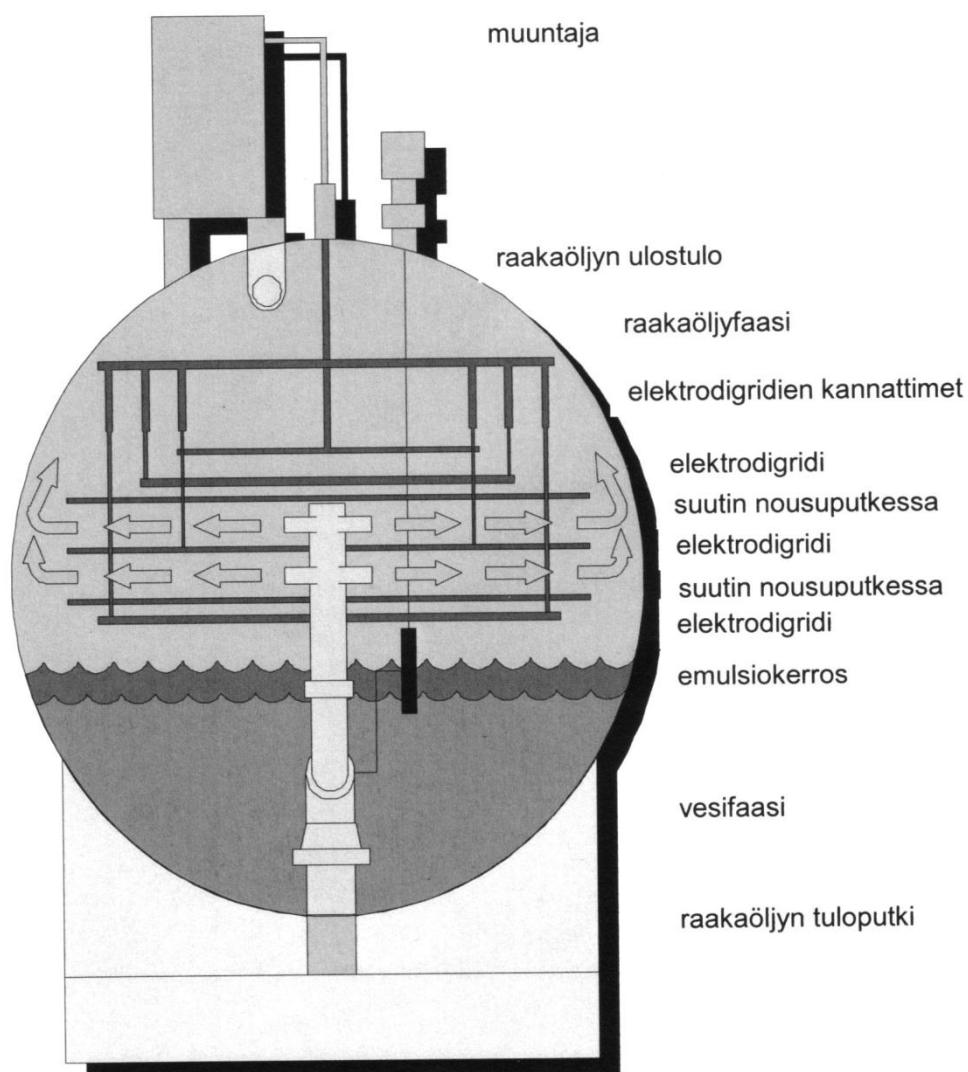
Pisaroiden yhdistymisnopeus kasvaa sähkökentän voimakkuuden noustessa. Jossakin vaiheessa vastaan tulee kuitenkin raja, jonka jälkeen sähkökenttä alkaa hajottaa pisaroita. Tätä rajaa E_c voidaan kuvata yhtälöllä:

$$E_c \leq k \left(\frac{\gamma}{d} \right)^{1/2} \quad (1)$$

missä k on väliaineesta johtuva eristevakio, γ on öljyn ja veden välinen pintajännitys (interfacial density) ja d on pisaran halkaisija. Sähkökenttää voidaan siis käyttää sekä emulsion hajotukseen että sen muodostamiseen. (Abdel-Aal ym. 2003.)

5.1 Suolanpoistolaitteisto raakaöljylle

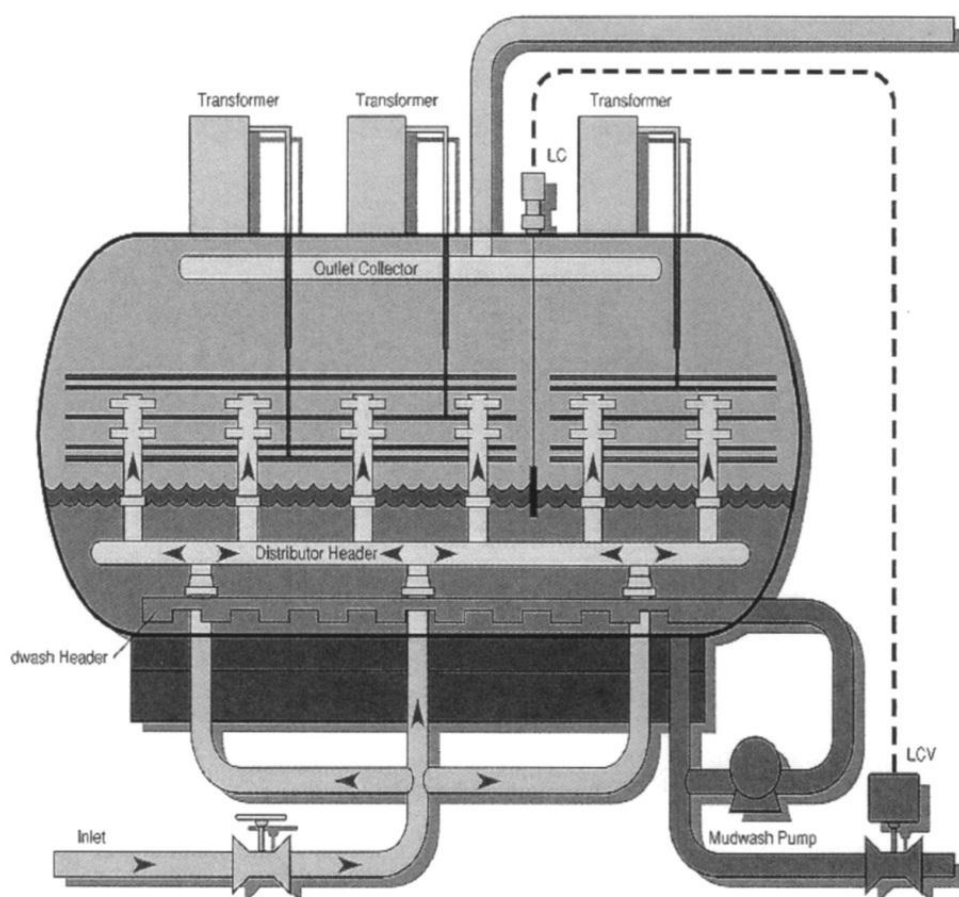
Kuvassa 6 on esitetty raakaöljyn elektrostaattinen erotuslaitteisto. Suolanpoisto tapahtuu kahdessa peräkkäisessä vaiheessa sarjaankytketyissä reaktoreissa. Säiliöön tulevaan raakaöljyyn sekoitetaan pesuvettä 3–6 % öljyn määrästä. Pesuvesi pisaroidaan öljyn joukkoon sekoitusventtiileillä, joiden painehäviöt ovat välillä 50–75 kPa. Pesuvesi kulkee vastavirtaan öljyvirtaukseen nähden. Pesuveden kokonaismäärä on 60 m³/h. (Keskinen ym. 2006: 12, 13, 26.)



Kuva 6. Suolanpoistimen rakenne säiliön päädyistä katsoen. Emulsio johdetaan vaakasuorien elektrodien väliin, josta yhdistyneet vesipisarot laskeutuvat alas vesifaasiin ja raakaöljy poistuu säiliön yläosasta. (Keskinen ym. 2006: 10.)

Sekoitusventtiilit ovat tärkeimmät säätölaitteet suolanpoistossa, sillä ne määräävät emulsion pisarakoon. Peräkkäisillä vaiheilla voidaan parantaa puhdistustulosta. Mikäli ensimmäisen reaktorin jälkeen emulsio ei ole täysin hajonnut ja öljyyn jää pieniä pisaroita, ne saadaan erottumaan seuraavassa reaktorissa. Toisen suolanpoistimen jälkeen öljyyn ei saa jäädä vettä, joten toisessa vaiheessa pesuvesi ei saa pisaroitua liian pieneksi, minkä vuoksi sekoitusventtiilin painehäviö on toisessa reaktorissa pienempi kuin ensimmäisessä. (Keskinen ym. 2006: 13.)

Suolanpoistimet ovat vaakatasossa ja niiden tilavuus on yli 300 m³. Sekoitusventtiileistä emulsio johdetaan kahdeksan nousuputken avulla säiliön eri vyöhykkeisiin. Jokaisen nousuputken päissä olevat kaksi suutinta jakavat virtauksen tasaisesti 360° vaakatasoisina virtauksina. Alempi virtaus osuu keskimmäisen ja alimmaisen elektrodin väliin ja ylempi ylimmän ja keskimmäisen elektrodin väliin kuten kuvasta 7 näkyy. (Keskinen ym. 2006: 14, 15.)



Kuva 7. Suolanpoistimen toimintaperiaate sivusta katsottuna. Säiliötä kohden on käytössä kolme muuntajaa. Emulsion syöttö tapahtuu tasomaisena suihkuna kolmen päällekkäisen elektrodikerroksen väleihin. (Keskinen ym. 2006: 11.)

Säiliön yläosassa on poistuvan öljyn keräilykaukalot, joiden pohjassa olevista rei'istä öljy pääsee kaukaloon. Näin saadaan öljylle mahdollisimman tasainen virtaus koko säiliön alueella. Suolanpoistimen pohjalle erottuvan pesuveden mukana poistuu myös sedimenttiä eli kiintoainetta. Pesuvesi poistuu neljän jäteveden poistoputkiston kautta. Mudanpesu suoritetaan kerran vuorokaudessa suihkuttamalla vettä säiliön pohjalle, jolloin pohjalle kertynyt kiintoaine sekoittuu ja poistuu jäteveden mukana. (Keskinen ym. 2006: 15, 16.)

Kuhunkin kahdeksaan alueeseen on kiinnitetty eristetyillä kannakkeilla kolme kerrosta vaakatasoisia elektrodiverkoja. Keskimmäiset elektrodit on maadoitettu säiliön vaippaan ja ylimpään ja alimpaan on kytketty korkea vaihtojännite 11,2 - 19,2 kV. Emulsio hajoaa sähkökentän vaikutuksesta ja painovoiman vaikutuksesta suolavesipisarot erottuvat säiliön pohjalle ja kevyempi öljy nousee säiliön yläosaan. (Keskinen ym. 2006: 16, 17.)

Sähköjännite saadaan kolmesta kummankin säiliön päälle asennetusta muuntajasta niin kutsutun bushing pocket -järjestelmän kautta. Suolanpoistimen yläosassa on jatkuva pinnanmittaus, jotta mahdollista kaasua ei pääsisi kertymään ja aiheuttamaan räjähdysvaaraa jännitteellisen metallin kanssa. Suolanpoistimen normaali käyttöpaine on 13–14 bar ja lämpötila 130 °C. Suolanpoistimessa on kahdella tasolla vesipitoisuusanturit, joilla seurataan aktiivisesti emulsiokerrosta. Emulsionestoaine lisätään öljyn joukkoon ennen suolanpoistinta. (Keskinen ym. 2006: 17, 19, 30.)

5.2 Teoriaa sähkökentän muodostumisesta

Homogeenisen sähkökentän voimakkuus E voidaan määrittää kaavalla 2:

$$E = \frac{F_r}{q} = \frac{V_0}{d} \quad (2)$$

jossa F_r on sähkökentän aiheuttama voima kappaleeseen pisteessä r , q on kappaleen varaus, V_0 on levyjen jännite ero ja d on levyjen välinen etäisyys. Levyjen välissä olevan aineen ominaisuudet vaikuttavat termeihin F_r ja V_0 . Kokeissa levyjen välissä on vesi-öljyssä emulsio, joka toimii eristävänä aineena. (Ulaby 2001: 170; Freedman 2008.)

Sähkökentän laskennallisen määrittämisen ongelmaksi muodostuu emulsion rakenteen jatkuva muutos sähkökentän vaikutuksen alaisena. Tämä tekee sähkökentän laskennallisesta määrittämisestä käytännössä mahdotonta. Seuraavassa havainnollistetaan ongelmaa.

Sähkökentän voimakkuus E voidaan määrittää myös kaavalla 3:

$$E = \frac{D}{\varepsilon} \quad (3)$$

missä D on sähkövuon tiheys ja ε väliaineen permittiivisyys (Kwan 2004: 43).

Emulsion permittiivisyys kuvaa aineen vaikutusta siihen kohdistuvaan sähkökenttään. Makroemulsioiden kykyä toimia eristeenä voidaan tutkia seuraavien kaavojen avulla. Permittiivisyyteen vaikuttavat lämpötila, kosteus, sähkökentän taajuus ja muut tekijät. Makroemulsion permittiivisyys ϵ^* voidaan teoreettisesti laskea kaavalla 4:

$$\frac{\epsilon^*}{\epsilon_m^*} = \frac{2\epsilon_m^* + \epsilon_p^* - 2d_p(\epsilon_m^* - \epsilon_p^*)}{2\epsilon_m^* + \epsilon_p^* + d_p(\epsilon_m^* - \epsilon_p^*)} \quad (4)$$

missä ϵ_p^* on dispergoitujen partikkelien permittiivisyys, ϵ_m^* jatkuvan faasin permittiivisyys ja d_p pisaroiden halkaisija.

Öljy-vedessä emulsioille, joissa ϵ_m^* on paljon suurempi kuin ϵ_p^* , yhtälö voidaan supistaa:

$$\frac{\epsilon^*}{\epsilon_m^*} = \frac{2(1 - d_p)}{2 + d_p} \quad (5)$$

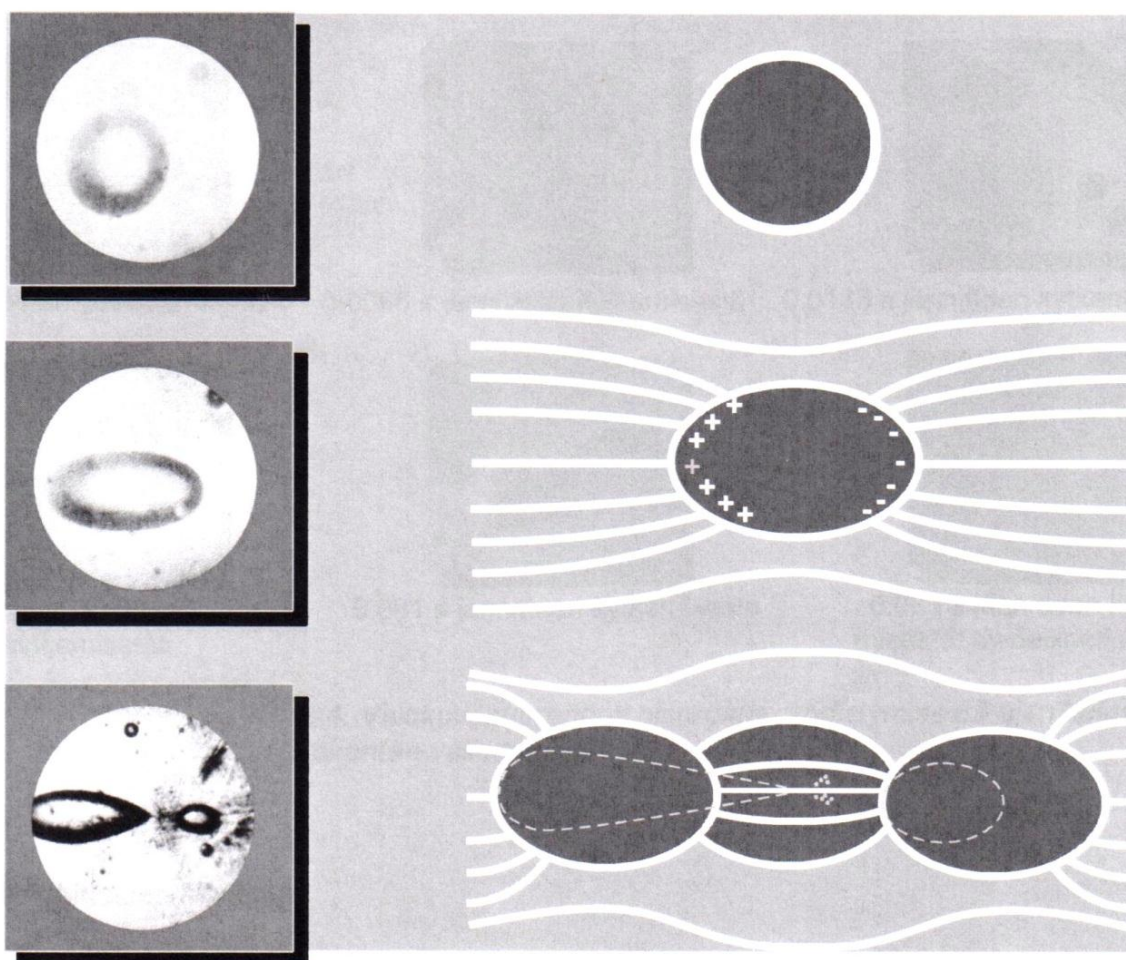
Samoin vesi-öljyssä emulsioille, jossa ϵ_p^* on paljon suurempi kuin ϵ_m^* , yhtälö voidaan supistaa:

$$\frac{\epsilon^*}{\epsilon_m^*} = \frac{1 - 2d_p}{1 - d_p} \quad (6)$$

(Becher 1988: 343.)

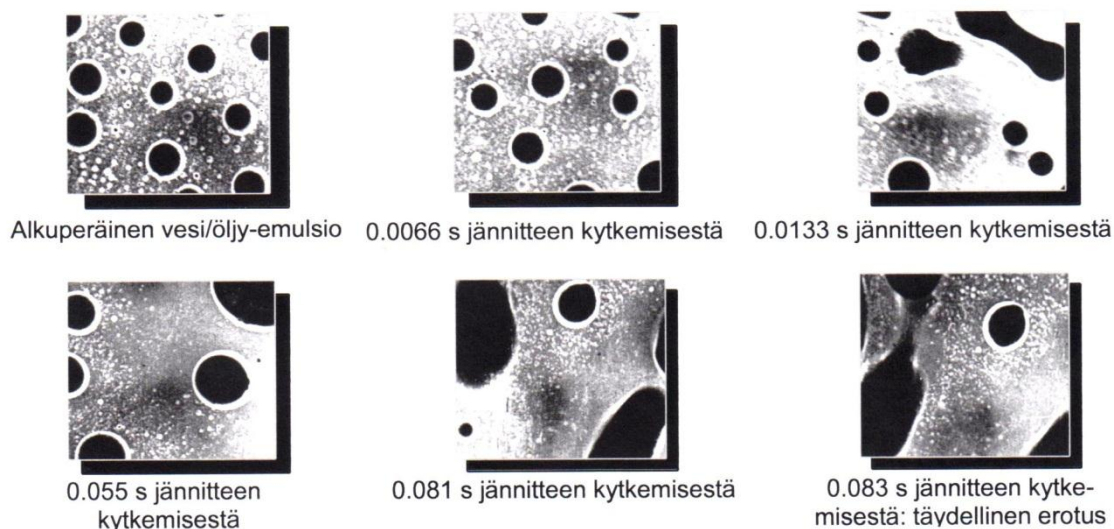
Emulsion sisäiset ominaisuudet vaikuttavat suuresti sen ominaisuuksiin sähkökentässä. Johtavassa aineessa on vapaita elektroneja, jotka voivat värähdellä materiaalin sisällä. Kun ulkoinen sähkökenttä tuodaan sähköä johtavaan aineeseen, vapaat elektronit liikkuvat ja muodostavat sähkövirran aineen läpi. Elektroforeesissa varautuneet partikkelit liikkuvat sähkökentässä kohti vastakkaista varausta. (Ulaby 2001: 160.)

Eristeaineen atomien ulommaiset elektronit ovat tiukasti sidottuja, joten eristeaineessa virrankulkua ei muodostu vapaiden elektronien puuttuessa. Atomit voivat kuitenkin polarisoitua, jolloin muodostuu sähköinen dipoli, jonka toinen pää on positiivisesti varautunut ja toinen negatiivisesti varautunut. Tätä tapahtumaa kutsutaan dielektriforesiksi. Vesi-öljyssä emulsiassa vesipisarat ovat polaarisia molekyylejä happiatomin negatiivisen ja vetyatomien positiivisten varausten vuoksi. Polaariset voimat saavat aikaan magneettisen vaikutuksen, jonka vuoksi pisarat reagoivat sähkökenttään. Kuvassa 8 on esitetty pisaroiden varautuminen sähkökentän vaikutuksesta. (Ulaby 2001: 161; Abdel-Aal ym. 2003.)



Kuva 8. Sähkövirran aikaansaama pisaroiden varautuminen ja yhdistyminen. Ylin kuva ennen sähkökenttää; keskimmaisessä kuvassa sähkökenttä saa aikaan pisaran venymisen dipoliksi, jonka toinen pää on positiivisesti ja toinen negatiivisesti varautunut; alimmassa kuvassa sähköinen vetovoima saa pisarat yhdistymään. (Keskinen ym. 2006: 7.)

Sähkökenttä saa varautuneet pisarat värähtelemään hyvin nopeasti, jolloin niiden välinen stabiloiva kalvo heikkenee ja hajoaa. Pisaroiden pinta-ala myös kasvaa, sillä ne muuttuvat ellipsin muotoisiksi tilavuuden pysyessä samana. Tämä johtaa pisaroiden yhdistymiseen ja suurempien pisaroiden muodostumiseen, jolloin ne erottuvat laskeutumalla nopeammin. Kuvassa 9 on valokuvasarja sähkökentän aikaansaamasta pisaroiden hyvin nopeasta yhdistymisestä. (Kwan 2004: 48; Abdel-Aal 2003.)

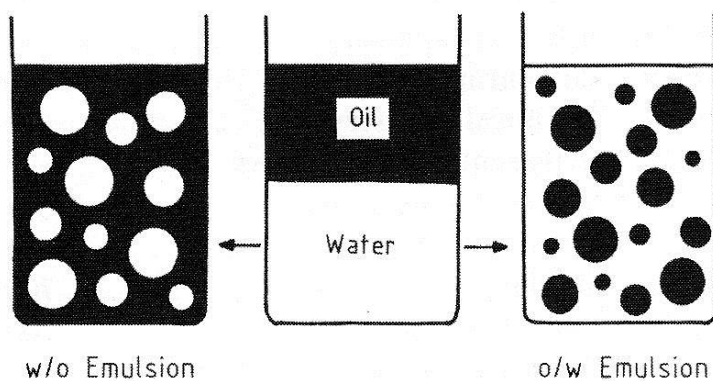


Kuva 9. Suurennettu valokuvasarja sähkökentän vaikutuksesta pisaroiden yhdistymiseen. (Keskinen ym. 2006: 8.)

6 Emulsio

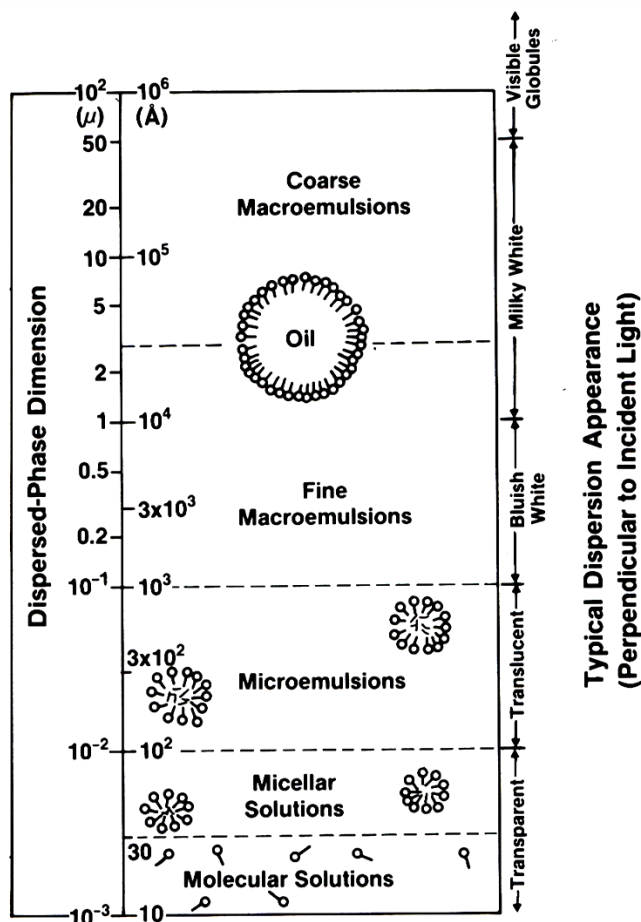
6.1 Emulsion muodostuminen

Emulsio koostuu kahdesta toisiinsa liukenemattomasta tai niukasti liukenevasta nesteestä. Nestettä, jota on enemmän, kutsutaan jatkuvaksi, suljetuksi tai ulkoiseksi faasiksi. Toisen nesteen sisään pisaroitua eli dispergoitua nestettä kutsutaan sisäiseksi faasiksi. Tässä työssä muodostettiin vesi-öljyssä emulsio (w/o), missä jatkuva faasi on öljy ja sisäinen faasi on vesi. Käänteistä emulsiota kutsutaan öljy-vedessä emulsioksi (o/w). Emulsioiden rakenne ilmenee kuvasta 10. (Ullmann's 2003: 666.)



Kuva 10. Vesi-öljyssä ja öljy-vedessä emulsioiden koostumus (Ullmann's 2003: 666).

Emulsiot määritellään pisaroiden koon mukaan makroemulsioksi, mikroemulsioksi sekä miselli- ja molekulaarisiin liuoksiin. Näiden emulsioiden kokoluokat on esitetty kuvassa 11. (Becher 1988: 309.)

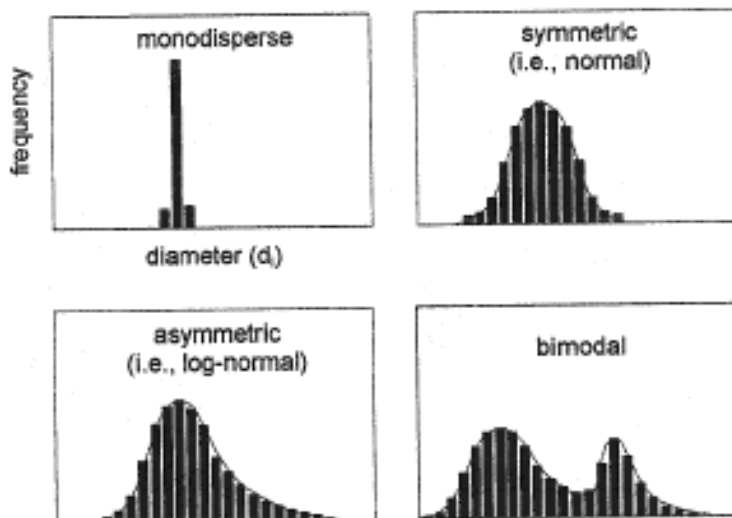


Kuva 11. Emulsioiden luokittelu pisarakoon perusteella (Becher 1988: 309).

Karkean makroemulsioiden pisarakoko on alle 100 μm . Tyypillinen kolloidinen liuos eli hieno makroemulsio on alle 1 μm . Mikroemulsion pisarat ovat halkaisijaltaan alle 0,1 μm . Mikroemulsion pisarakoko voidaan määrittellä myös alle 0,01 μm . Tarkat kokoluokitukset vaihtelevat hieman lähteestä riippuen. Mikroemulsioita pienempiä emulsioita kutsutaan miselliliuoksiksi ja nanoemulsioiksi. (Becher 1988: 309; Ullmann's 2003: 666.)

Pisaroiden koko määrittää pitkälti emulsion ominaisuudet ja vaikuttaa suuresti myös emulsion stabiilisuuteen. Pisarakoko voidaan määrittää eri tekniikoilla, joilla saadaan tietoa molekyylien rakenteesta, esimerkiksi mikroskoopilla, optisella sameusmittarilla tai NMR-spektroskopiolla. Emulsion pisarakokoon vaikuttavat sekoitusnopeus, sekoitusai-ka ja sekoitustapa. Useimmat teollisuuden emulsiot ovat pisarakooltaan hajanaisia (polydispersed). Emulsiossa voi olla myös hyvin yhtenäinen pisarakoko (monodispersed).

Turbulenttisella ja isotrooppisella sekoituksella on yleensä odotettavissa epäsymmetrinen pisarajakauma. Kuvassa 12 on esitetty yleiset emulsioiden pisarajakaumat.



Kuva 12. Yhtenäinen emulsion pisarakoko, symmetrinen ja epäsymmetrinen sekä kaksihuip-
puinen pisarajakauma (Peña 2003: 5).

Emulsion muodostaminen vaatii mekaanista tai kemiallista energiaa sisäisen faasin hajottamiseen. Faasien välinen pinta-ala kasvaa huomattavasti pisaroiden pienentyessä. Emulsio parantaa aktiivisen aineen tehoa, kun sitä käytetään mahdollisimman hienojakoisessa muodossa. Öljyjen puhdistuksessa veden dispergointi mahdollisimman vahvaksi emulsioksi parantaa aineensiirtoa öljystä vesifaasiin. Tämä parantaa fosforiyhdisteiden ja muiden epäpuhtauksien liukenemistä veteen. (Ullmann's 2003: 671-672, 666.)

Termodynaamiset voimat saavat aikaan liuoksen pyrkimisen energiatilaltaan mahdollisimman pieneen pinta-alaan faasien välillä. Emulsio pyrkii siis hajoamaan itsestään, ellei emulsion stabilointia tapahdu.

6.2 Stabiloituminen

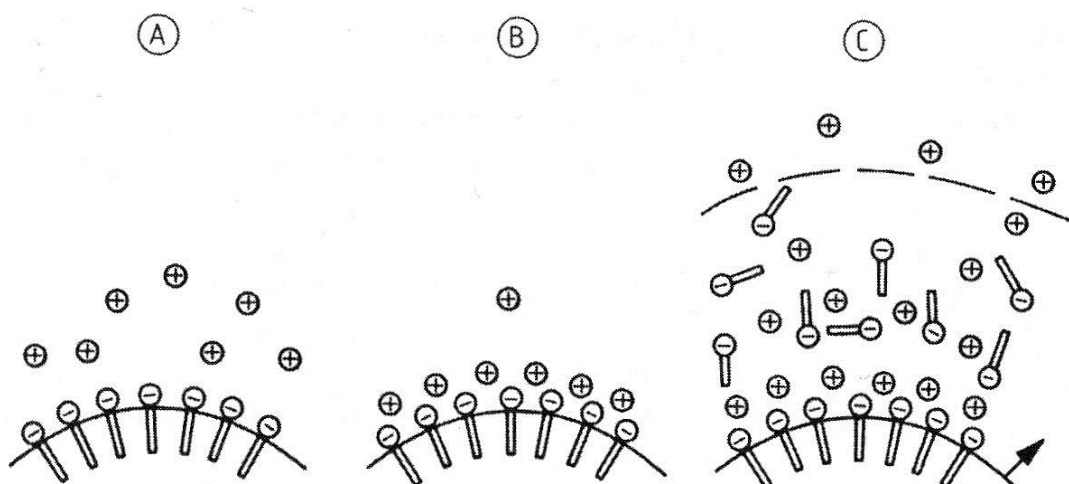
Apuaineet eli emulgaattorit parantavat emulsion muodostumista ja stabiloivat emulsiota. Apuaineet toimivat eri tavoin. Ne voivat lisätä jatkuvan faasin viskositeettia, jolloin pisaroiden yhtyminen vaikeutuu. Emulgaattori voi myös aikaansaada emulsiota suojaavan kolloidisen vaikutuksen. Emulgointiaineina toimivat pinta-aktiiviset aineet, joilla on

sekä pooliton että polaarinen pää. Stabiilivana aineena voivat toimia myös hyvin hienojakoiset kiinteät hiukkaset.

Öljyn sisältämät fosfolipidit voivat toimia stabilointiaineena tässä emulsiossa. Fosfolipidin rasvahappopään pooliset hiiliketjut muodostavat hydrofobisen osan, joka hylkii vettä. Toinen pää on taas polaarinen ja vesihakuinen eli hydrofiilinen. Faasien väliin muodostuu kaksoiskalvo, missä hydrofiiliset päät suuntautuvat vettä kohti ja hydrofobiset kohti öljyä. Kalvoa stabiloivat van der Waalsin voimat ja hydrofobiset vuorovaikutukset. (Ullmann's 2003.)

Mekaanisesti aikaan saatuun emulsioon muodostuu potentiaaliero faasien välille. Anioniset emulgointiaineet vahvistavat negatiivista varausta ja kationiset aiheuttavat varauksen vaihtumisen vastakkaiseksi. Pisaroiden pinnoille muodostuu joka tapauksessa samanmerkkiset varaukset, jolloin pisaroiden yhdistyminen estyy. (Ullmann's 2003: 675.)

Pisaroiden pinnalle muodostuu pintakerros negatiivisesti varautuneista anioneista. Nämä vetävät puoleensa positiivisia kationeja, jolloin muodostuu Helmholtzin sähköinen kaksoiskerros. Tämä kerros vetää puoleensa kauempia ioneja, jolloin muodostuu hajanainen ionipilvi, ns. Sternin kerros. Tämä on esitetty kuvassa 13. (Ullmann's 2003: 675.)



Kuva 13. Emulsion pisaroiden varautuminen ja potentiaalieron muodostuminen A) Pintakerroksen muodostuminen; B) Helmholtzin sähköisen kaksoiskerroksen muodostuminen; C) Sternin ionikerroksen muodostuminen (Ullmann's 2003: 676.)

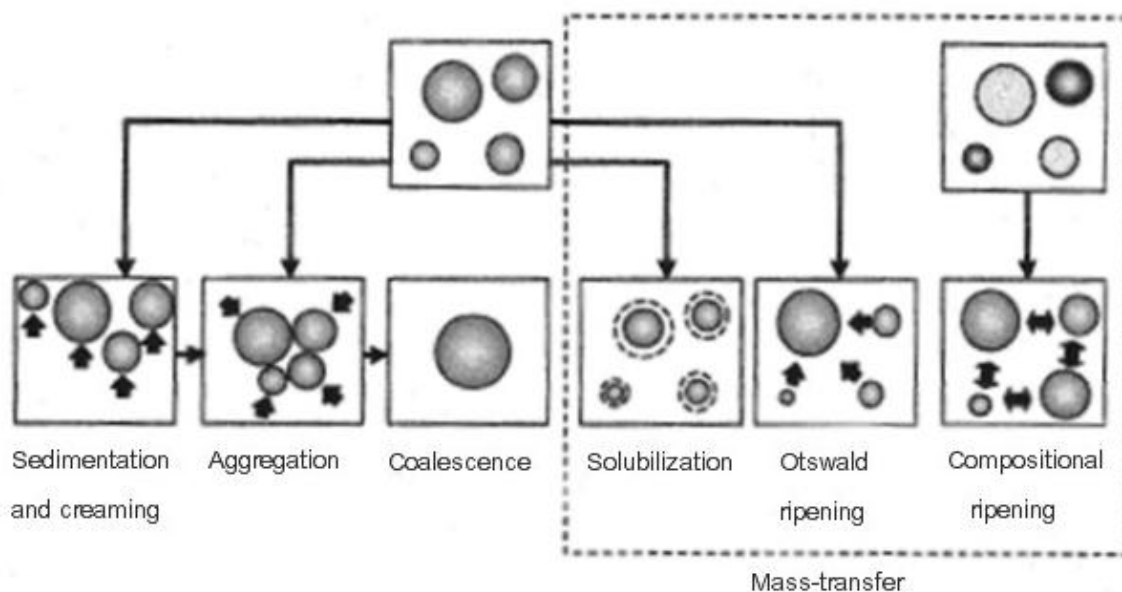
Sähköisiä voimia tärkeämpiä ovat fysikaaliset parametrit etenkin vesi-öljyssä emulsioissa, kuten sisäisen ja ulkoisen faasin tiheys ja viskositeetti. Steeriset tekijät eli pisaroiden koosta ja rakenteesta johtuvat tekijät vastustavat van der Waalsin yhteenvetäviä voimia. Steeriset tekijät ovat tärkeämpiä vesi-öljyssä emulsioissa kuin öljy-vedessä emulsioissa. Lämpötilan noustessa vetysidokset hajoavat, jolloin stabiilisuus vähenee. (Ullmann's 2003: 675.)

6.3 Emulsion hajoaminen

Faasien erottumista säätelee termodynamiikka. Termodynamiikan toisen pääsäännön mukaan eristetty prosessi etenee suuntaan, jossa vapaan energian määrä vähenee. Tämä johtaa faasien välisen pinta-alan pienenemiseen, jolloin vapaa energia vähenee ja pisarakoko suurenee. Emulsio ei täten voi pysyä muuttumattomana ajan suhteen. Emulsion stabiilisuus kuvaa sen kykyä säilyttää ominaisuutensa ajan kuluessa. (Peña 2003: 10.)

Emulsioilla on useita erilaisia tutkittuja hajoamismekanismeja. Sedimentaatioissa pisarat erottuvat faasien tiheyserojen perusteella ja dispergoitu faasi laskeutuu pohjalle. Mikäli pisaroiden tiheys on pienempi kuin jatkuvan faasin, ne nousevat kevyempänä faasina pintaan. (Ullmann's 2003: 669.)

Kuvassa 14 on esitetty emulsion eri hajoamismekanismit. Ne voivat tapahtua, joko yksitellen, rinnakkain tai peräkkäin. Sedimentaatio voi johtaa pisaroiden yhteenliittymiseen, mikä voi lopulta johtaa pisaroiden yhdistymiseen. Kuvan oikealla puolella on kuvattu aineensiirtoon liittyvät hajoamismekanismit. "Ostwald ripening" -ilmiössä isommat pisarat kasvavat diffuusion vaikutuksesta pienten pisaroiden kustannuksella. (Peña 2003: 10-11.)



Kuva 14. Emulsionin hajoamismekanismit. Sedimentaatio, pintaan nouseminen ja yhteenliittymien muodostuminen johtavat lopulta pisaroiden yhdistymiseen. Pesarat voivat kasvaa myös diffuusion (pitoisuuserojen tasoittumisen) vaikutuksesta. (Peña 2003: 11.)

Aggregaatiossa pisarat vetävät toisiaan puoleensa, jolloin syntyy yhteenliittymiä. Yhteenliittyneet pisarat vajoavat nopeammin kuin yksittäiset pienet pisarat. Pesarat eivät kuitenkaan välttämättä yhdisty toisiinsa. Yhdistyminen isommaksi pisaraksi tapahtuu vain, jos pisaroiden välinen kalvo ohenee ja hajoaa. (Peña 2003: 10.)

Emulsioissa voi ilmetä myös aineensiirtoprosesseja. Tämä on mahdollista, jos liuos voi diffuusion avulla siirtyä jatkuvan faasin läpi. Mikäli emulsio ei ole kylläinen sisäisen faasin osalta, voi tapahtua liukenemista, jolloin pisarakoko pienenee. Toisaalta voi tapahtua "otswald ripening" -ilmiö, eli jos liuos on kylläinen sisäisen faasin osalta, suuret pisarat kasvavat pienten pienentyessä. Jos pisarat ovat rakenteeltaan ja pitoisuudeltaan kovin erilaisia, voi tapahtua "compositional ripening" pitoisuuserojen tasoittumiseksi. (Peña 2003: 11.)

6.3.1 Sedimentaatio ja pintaan nouseminen

Sedimentaatio ja pintaan nouseminen johtuvat pääosin tiheyserosta dispergoituneen ja jatkuvan faasin välillä. Sedimentaatioissa tasaisesti jakautuneet pisarat alkavat vajota ajan kuluessa yhteenliittymisen seurauksena. Yhteenliittyneet pisarat laskeutuvat nopeammin kuin yksittäiset pisarat. Sedimentaatio voi tapahtua myös ilman pisaroiden yhdistymistä, jolloin alkuperäinen pisarajakauma on palautettavissa sekoittamalla. (Sharma & Shah 1985: 7; Ullmann's 2003: 669.)

Useissa teollisuuden prosesseissa halutaan saada aikaan mahdollisimman stabiili emulsio. Stokesin lain avulla voidaan laskea pisaran vajoamisnopeus v , kun tiedetään pisaran koko, jatkuvan faasin viskositeetti ja tiheys:

$$v = \frac{2gr^2(\rho_C - \rho_D)}{9\eta} \quad (7)$$

missä r on pisaran säde, ρ_C pisaran tiheys, η nesteen dynaaminen viskositeetti, ρ_D nesteen tiheys. (Becher 1985: 3.)

Stokesin lain mukaan sedimentaatiota voidaan hidastaa nostamalla jatkuvan faasin viskositeettiä tai pienentämällä faasien välistä tiheyseroa. Viskositeettiin voidaan vaikuttaa käyttämällä sopivia saostuskemikaaleja. Tiheyseroa taas voidaan vähentää sopivan liuottimen avulla. Yleisesti ottaen kaikki tekijät, jotka hankaloittavat pisaroiden liikkumista, parantavat emulsion stabiilisuutta. (Sharma & Shah 1985: 9; Ullmann's 2003: 675.)

Sedimentaatioon vaikuttavat lisäksi erilaiset muodonmuutokset, suuri hajonneisuus pisarakoossa (polydispersity), emulsion pisarakoko, flokkulaatio ja pisaroiden yhdistyminen (Sharma & Shah 1985: 9).

Öljyn puhdistuksessa tarvitaan mahdollisimman pienijakoinen emulsio, joka täytyy pysyä myös hajottamaan. Pisaroiden yhdistymistä ja sedimentaatiota halutaan nopeuttaa. Stokesin lain mukaan tähän voidaan vaikuttaa pienentämällä jatkuvan faasin viskositeettiä esimerkiksi nostamalla öljyn lämpötilaa. Tiheysero kasvaa öljyn ja vesifaasin välillä, sillä gumseihin sitoutuu vettä ja niiden tiheys kasvaa.

Lämpötila vaikuttaa emulsion hajoamiseen merkittävästi. Useimmiten lämpötilan kasvu vähentää emulsion stabiilisuutta. Lämpötilan kasvu lisää adsorptionopeutta, van der Waalsin voimia ja Brownin liikettä eli lämpöliikettä ja vähentää jatkuvan faasin viskositeettiä. (Becher 1985: 15.)

6.3.2 Yhdistyminen

Pisaroiden yhdistyminen tapahtuu vain, jos pisaroiden välissä oleva kalvo ohenee ja lävistyy pisaroiden kohdatessa. Tätä yhdistymistä estää emulgointiaineen muodostama kalvo pisaroiden ympärillä. Sähköisen kaksoiskerroksen samansuuntaiset varaukset estävät pisaroiden lähestymisen. Myös pinnalle voi muodostua elastinen pintakerros, joka aiheuttaa pisaroiden kimpoamisen törmäyksen sattuessa ja estää yhdistymisen. Yhdistyminen saa aikaan kiihdytetyn laskeutumisen tai pintaan nousemisen (creaming). Kun pisarat ovat yhdistyneet, alkuperäistä emulsiota ei voida enää palauttaa sekoittamalla. (Ullmann's 2003: 669.)

6.3.3 Sähköisesti aikaansaatu pisaroiden yhdistyminen

Öljypisaroilla öljy-vedessä emulsiossa on yleensä sähköisestä kaksoiskerroksesta johtuva varaus. Vesipisaroilla taas vesi-öljyssä emulsiossa on hyvin pieni sähköinen varaus tai ei varausta ollenkaan. Kun sähköinen kenttä tuodaan öljy-vedessä emulsioon (varaukselliset partikkelit), pisarat liikkuvat kohti vastakkaisen varauksen elektroodia ja yhdistyvät. Vesi-öljyssä emulsiossa sähköinen kenttä muodostaa varauksen neutraaleihin pisaroihin, mikä johtaa niiden törmäämiseen tai saa ne liikkumaan kohti vastakkaisen varauksen elektroodia, mikä johtaa edelleen pisaroiden yhdistymiseen. (Becher 1985: 48.)

7 Analyysit

7.1 Viskositeetti

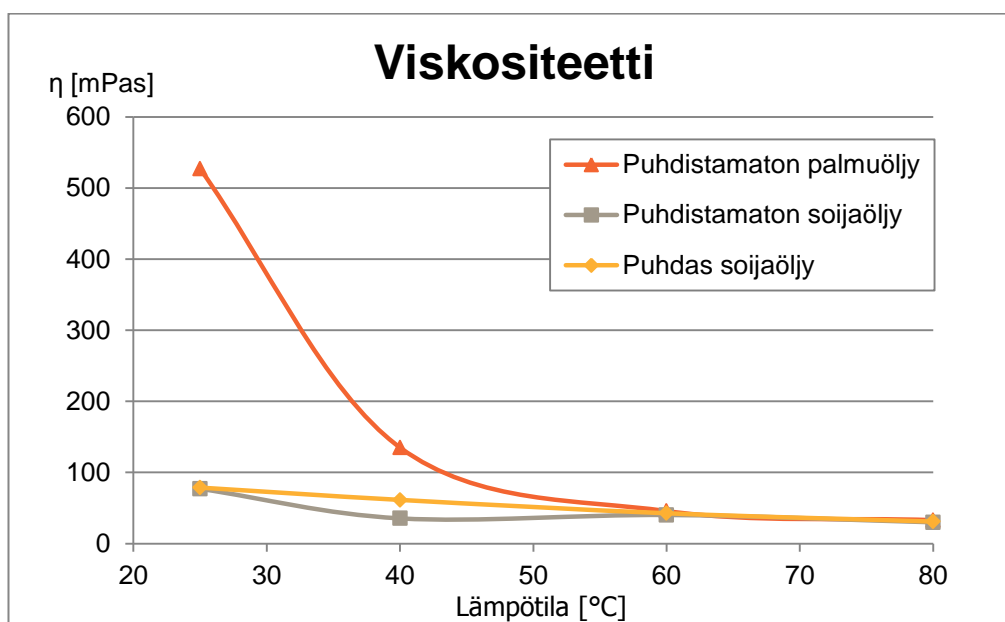
Viskositeetti kuvaa nesteen sisäistä kitkaa eli sen kykyä vastustaa virtausta. Lämpötila vaikuttaa olennaisesti öljyn ominaisuuksiin. Lämpötilan noustessa viskositeetti laskee ja öljy muuttuu juoksevammaksi. Etenkin palmuöljyn kohdalla lämpötilan vaikutus viskositeettiin on suuri. Huoneenlämmössä palmuöljy on hyvin jäykkää, mutta lämpötilan noustessa viskositeetti laskee ja vasta 40 °C:ssa öljy muuttuu tasalaatuisen juoksevaksi. Raaka-aineet eli puhdistamaton palmuöljy, puhdistamaton soijaöljy sekä puhdistettu soijaöljy on esitetty kuvassa 15.



Kuva 15. Palmuöljy (CPO) on huoneenlämmössä huomattavasti jäykempää kuin soijaöljy (SBO), mikä näkyy jo pullon reunoille jääneestä öljystä.

Palmuöljyn, soijaöljyn ja puhdistetun soijaöljyn viskositeetit mitattiin Brookfieldin digitaalilla RVTDV-II viskosimetrillä lämpötiloissa 25, 40, 60 ja 80 °C. Viskositeetin mitaustulokset on esitetty taulukossa 4.

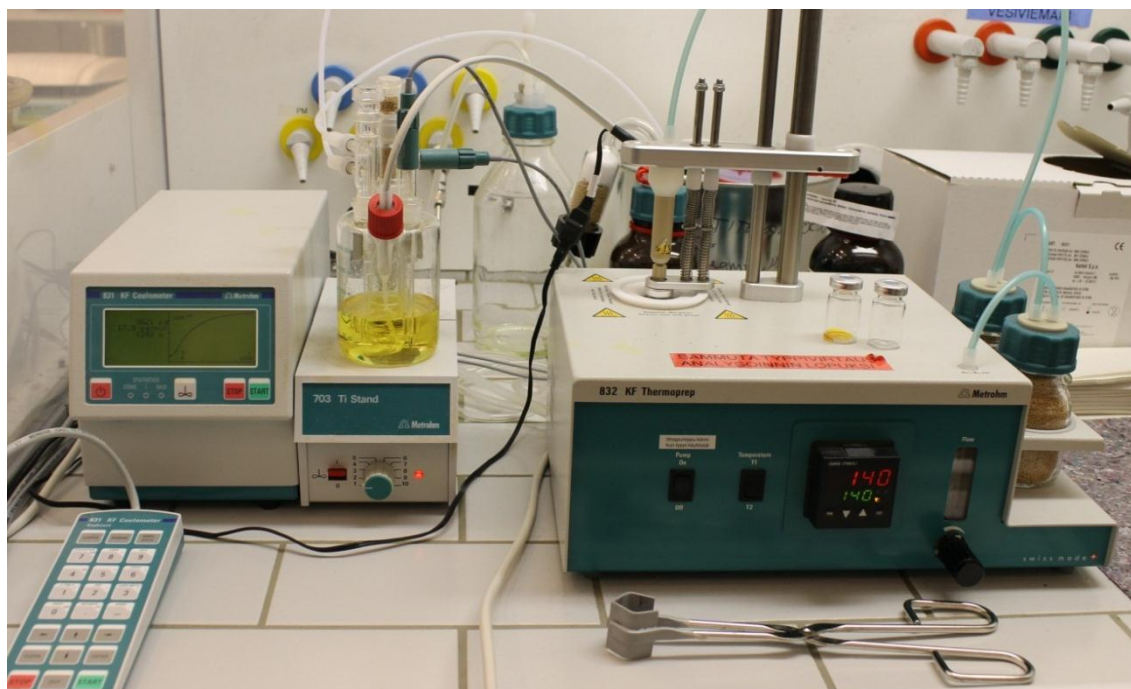
Taulukko 4. Kasviöljyjen dynaamiset viskositeetit lämpötilan funktiona.



7.2 Vesipitoisuuden määrittäminen

Karl Fischer -titraus on luotettava ja käytännöllinen vesipitoisuuden määrittäminen. Kemisti Karl Fischer julkaisi menetelmän ensimmäisen kerran vuonna 1935, minkä jälkeen sitä on kehitetty edelleen ja löydetty uusia reagensseja tehokkaampaa ja tarkempaa työskentelyä varten. (Hydranal-Manual 2010.)

Volumetrisella Karl Fischer -titrauksella voidaan määrittää korkeampia vesipitoisuuksia. Se soveltuu näytteille, jotka sisältävät yhdestä sataan milligrammaa vettä. Vielä pienemmille vesipitoisuuksille, 10 mikrogrammasta 10 milligrammaan, käytetään kulometristä menetelmää. Näytteiden analysointiin käytetty kulometrinen titraattori on esitetty kuvassa 16. (Hydranal-Manual 2010.)

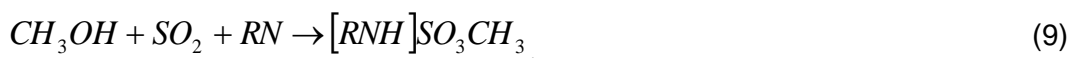


Kuva 16. Titrauksessa käytettiin Metrohmin 831 KF-vesikulometria ja 832 KF Thermoprep-unia.

Karl Fischer -titraus perustuu jodin reaktioon veden kanssa. Titrauksessa tarvitaan vapaata alkuainejodia. Jodi muodostetaan sähkökemiallisesti anodisella hapetusreaktiolla suoraan reagenssiliuokseen yhtälön 8 mukaan:



Rikkidioksidi reagoi metanolin kanssa ja muodostaa esterin, joka neutraloidaan emäksellä. Tämä reaktio on kuvattu yhtälössä 9:



missä RN on emäs.

Vapaa jodi reagoi kvantitatiivisesti Karl Fischerin reaktion mukaisesti veden kanssa yhtälön 10 mukaan:



missä RN on emäs.

Reaktio kuluttaa jodia niin pitkään kuin vettä on saatavilla. Titrauksen päätepiste havaitaan jodin ylimääränä liuoksessa. Sähkövirran ja jodin välillä on tarkka riippuvuus. Laitte mittaa tuotetun sähkövirran määrää ja muuttaa sen annetun näytemäärän avulla vesipitoisuudeksi. (Metrohm Coulometer 2012; Hydranal-Manual 2010.)

Anodien ja katodien reaktiot tapahtuvat samassa elektrolyyttiliuoksessa. Reagenssin täytyy olla sellainen, ettei reaktioissa synny sivutuotteita, jotka voivat hapettua ja aiheuttaa virhettä mittaukseen. Titrausreagenssina käytetään Hydranal Coulomat Ag:tä. Se sisältää metanolia liuottimena, dietanoliamiinia emäksenä (heikko emäs), rikkidioksidia ja imidatsolia puskurina (emäs ja heikko happo, heterosyklinen aromaattinen yhdiste). Reagenssille on tärkeää, että se on stabiili ja pystyy tuottamaan jodia jatkuvasti tasaisen varmasti. Liuoksen pH:n tulisi pysyä vakiona. Vettä titrattaessa syntyy kuitenkin happoja, joten reagenssiin on lisätty imidatsolia neutraloimaan happoja ja toimimaan puskurina. (Hydranal-Manual 2010; Metrohm Coulometer 2012.)

Mittauksen aluksi laitteen olosuhteiden täytyy vakiintua. Titrausliuoksessa tapahtuu jatkuvasti pieniä sivureaktioita ja astiaan kertyy ylimääräistä kosteutta, etenkin uunimenetelmässä. Laitteen mittaama drift-arvo kuvaa näiden kumoamiseksi tarvittavaa sähkövirtaa muutettuna vesipitoisuudeksi. Drift-arvon ($\mu\text{g/l}$) täytyy aina tasaantua ennen mittauksen alkua. Driftin sisältämä vesi vähennetään näytteen vesipitoisuudesta. Mikäli tämä muuttuu kovasti mittauksen aikana, aiheuttaa se väistämättä virhettä tulokseen. (Metrohm Coulometer 2012.)

Titrauksen tarkka päätepiste havaitaan indikaattorielektrodilla. Elektroodin platinajohtojen välillä on jännite-ero. Titrauksen päätepisteessä se laskee lähes nolnaan, kun liuokseen jää reagoimatonta vapaata jodia pieniä määriä. (Hydranal-Manual 2010.)

Näyte lämmitetään lämpökaapissa 60 °C:seen, jotta saadaan pipetoitua homogeeninen näyte. Analysoinnin aluksi ajetaan blank-ajo tyhjällä näytepullolla. Tällä mitataan avoimena säilytettäviin näytepulloihin kertynyt ilmankosteus. Näytepullot suljetaan ilmatiiviillä septumikorkilla. (Menetelmäohje 2011.)

Kasvi- ja eläinrasvoja analysoitaessa näytemäärä on yleensä 0,25 g. Näytteet sisältävät kuitenkin sen verran paljon vettä, että titrausajan nopeuttamiseksi näytemäärää pienennettiin 0,12 grammaan. Näytemäärää voidaan pienentää, mutta sen on sisällettävä vähintään 50 µg vettä. (Metrohm Coulometer 2012; Menetelmäohje 2011.)

Kasviöljynäytteiden analysointiin tarvitaan lisäksi uuni, sillä niiden sisältämä vesi höyrystyy vasta korkeammassa lämpötilassa. Näytteen sisältämä vesi höyrystetään 140 °C:ssa ja kuljetetaan inertin typpivirtauksen mukana titrausastiaan. Mikäli näyte sisältää vettä, joka ei ole höyrystynyt, se jää mittauksen ulkopuolelle. Kuitenkin jokaisen titrauksen vähimmäisaika on 5 min, jotta hankalimmankin näytematriisin sisältämä vesi höyrystyy. Typpivirtaus pidetään tasaisena ja kuivataan molekyyliseulalla ennen näytteen läpi virtausta. Tämä varmistaa sen, että typpivirtaus pysyy puhtaana. (Keskinen 2012; Metrohm Coulometer 2012.)

Titrauskäyrän avulla voidaan havaita mahdolliset sivureaktiot ja mahdolliset mittausta häiritsevät tekijät. Myös mittauksen optimilämpötila voidaan määrittää käyrän avulla. Tavoitteena on mahdollisimman nopea titraus, joka on seurausta veden nopeasta höyrystymisestä, jolloin saadaan myös selkeä päätepiste. Lämpötila on sopiva, kun näytteen sisältämä vesi höyrystyy 10–15 minuutissa ilman, että näyte itsessään höyrystyy. (Hydranal-Manual 2010.)

7.3 Kokonaistyyppi

Kokonaistyyppipitoisuus mitattiin näytteistä polttomenetelmällä. Mittaukset tehtiin Antek-typianalysaattorilla. Laitteeseen kuuluu uuniosa, jonka lämpötila on 950–1100 °C, kvartsinen pyrolyysiputki ja kemiluminesenssidetektor. Näyte injektoidaan argonvirtaan ja höyrystetään korkeassa lämpötilassa. Näytteen sisältämä typpi poltetaan typpi-monoksidiksi. Typpimonoksidi NO viritetään otsonin vaikutuksella NO_2^* :ksi. Virittyneen typpidioksidin pitoisuus voidaan mitata valon emittoitumisen avulla. Laite laskee tämän avulla näytteen typpipitoisuuden. Näytettä tarvitaan analyysia varten noin 10 ml alle 100 ppm typpipitoisuuksille. (Söderlund 2011.)

7.4 Metallien määrittäminen

Näytteistä tutkittiin metallipitoisuudet induktiivisesti kytketyllä plasmaemissiospektrometrillä (ICP-OES). Tämä on hyvin tehokas menetelmä kvantitatiiviseen alkuaineanalyysiin. ICP-OES mittaa kunkin alkuaineen emittoimaa valoa. Mitattujen emissioiden intensiteettejä verrataan tunnettujen pitoisuuksien standardeihin, jolloin saadaan selville tuntemattoman näytteen pitoisuus. Analyysit tehtiin Perkin Elmerin 7300 DV ICP-OES-laitteella. (Karvo 2011.)

Induktiivinen plasma muodostuu argonkaasun virratessa kvartsipolttimen läpi. Korkeajännitteinen virta saa aikaan vahvan elektromagneettisen kentän. Elektronit kiihtyvät magneetikentässä ja törmäävät toisiin atomeihin irrottaen lisää elektrodeja. Tästä aiheutuu ketjureaktio, missä argon kaasu ionisoituu ja muodostaa plasman. (Andrade-Garda 2009:14.)

Näyte punnitaan ja liuotetaan ksyleeniin. Näytteistä voidaan tehdä laimennoksia, mikäli näytteen metallipitoisuus on hyvin korkea. Laitteen erotuskyky kullakin metallilla on 0,3 ppm. Nestemäinen näyte ruiskutetaan laitteeseen hyvin hienona sumuna, jolloin plasman energia saa alkuaineiden atomit virittymään. Plasman lämpötila voi olla jopa 10000 K, mikä virittää tehokkaasti useimmat alkuaineet. Korkea lämpötila saa aikaan atomien täydellisen ionisoitumisen ja myös estää mahdollisia kemiallisia häiriöitä. (Karvo 2011; ICP Analysis 2012.)

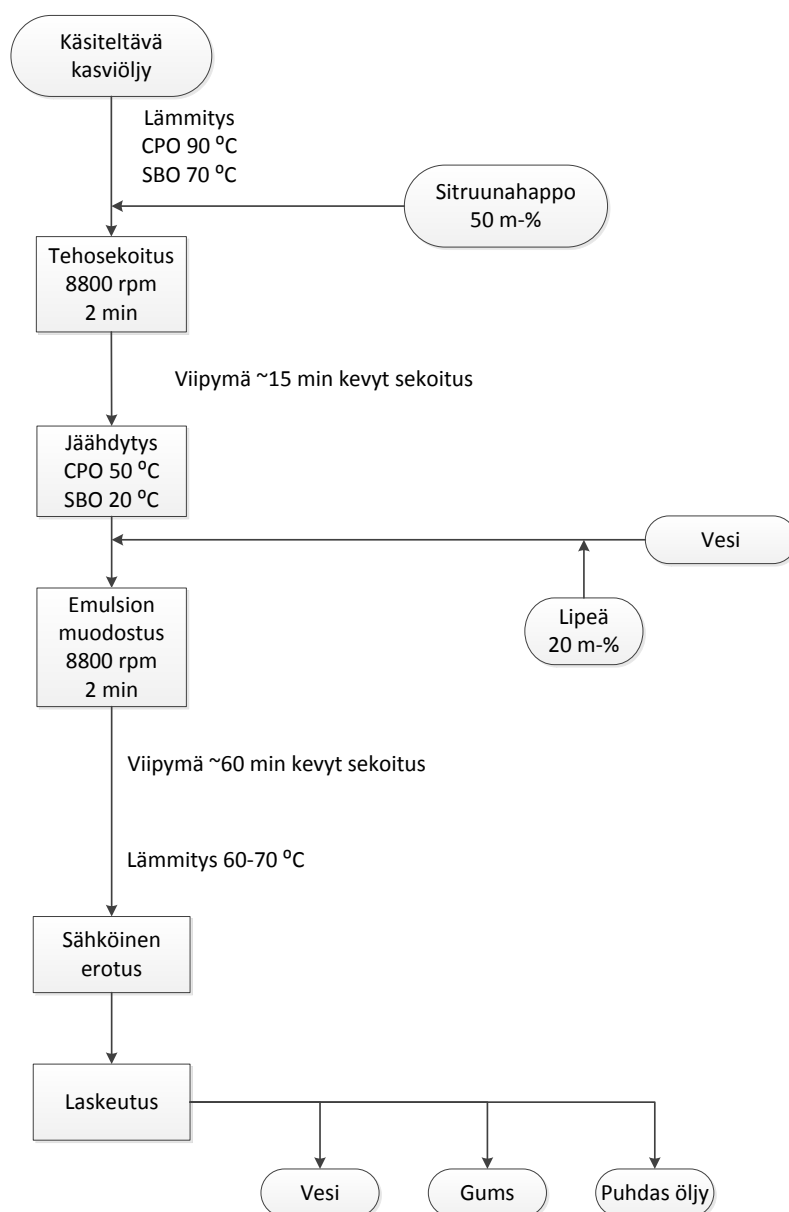
Kun virittyneet atomit palaavat takaisin matalan energian tasolle, emissiosäteet vapautuvat ja emissiot, jotka vastaavat fotonin aallonpituutta, mitataan. Fotonin säteiden paikka määrittää eri alkuaineet ja kunkin alkuaineen pitoisuus määritetään säteen intensiteetin mukaan. Spektrometri erottaa yksittäiset valon aallonpituudet ja kohdistaa ne detektorille. (Karvo 2011; ICP Analysis 2012.)

Tällä menetelmällä voidaan analysoida yhtä aikaa useita eri alkuaineita. Tärkein tutkittava alkuaine oli fosfori. Lisäksi tutkittiin kalsium, rauta, magnesium, natrium ja pii.

8 Koelaitteisto

8.1 Koejärjestelyt

Kokeet suoritettiin Metropolian Myyrmäen yksikön prosessiteknikan laboratoriossa keväällä 2012. Kokeiden kulku oli samanlainen riippumatta siitä, mitä öljyä käytettiin. Ainoat erot öljyjen välillä olivat kokeissa käytetyt lämpötilat ja kemikaalilisäysten määrät. Lohkokaavio kokeiden etenemisestä on esitetty kuvassa 17 ja kokeiden toimintaohjeet löytyvät liitteestä 3.



Kuva 17. Lohkokaavio koejärjestelyistä. Lyhenteellä CPO tarkoitetaan palmuöljyä ja SBO soijaöljyä.

Kokeet toteutettiin noin kahden litran öljynäytteillä. Öljy lämmitettiin vesihauteella haluttuun lämpötilaan, joka yleensä oli palmuöljylle 90 °C ja soijaöljylle 70 °C. Tämän jälkeen öljyyn lisättiin sitruunahappoa. Sitruunahappoa lisättiin yleensä 0,07 m-% palmuöljyyn ja 0,14 m-% soijaöljyyn. (Tässä puhutaan 100 %:n happomääristä. Kokeissa lisäyksessä käytettiin 50 m-% sitruunahappoa.) Happolisäyksen yhteydessä öljyä sekoitettiin 2 minuuttia 8800 rpm pyörimisnopeudella. Hapon annettiin vaikuttaa öljyssä 15 minuuttia, jonka aikana käytettiin kevyttä sekoitusta 160 rpm.

Hapon viipymääjan jälkeen öljy jäähdytettiin vesihauteella. Palmuöljy jäähdytettiin 50 °C:seen ja soijaöljy 20 °C:seen. Jäähdytyksen jälkeen öljyyn lisättiin veden ja lipeän seosta. Yleensä lisättiin 2 m-% vettä ja lipeää lisättiin puolet hapon massasta. Lipeän annostuksessa käytettiin 20 m-% NaOH-liuosta. Lisäyksen jälkeen seosta sekoitettiin 2 minuuttia 8800 rpm nopeudella, jotta saatiin aikaan emulsio. Emulsion annettiin viipyä tunnin, jotta gumsien liukenemisreaktiot ehtisivät tapahtua. Viipymän aikana seosta sekoitettiin kevyesti 160 rpm kierrosnopeudella.

Viipymän jälkeen emulsio lämmitettiin 60–70 °C lämpötilaan viskositeetin pienentämiseksi. Lämmityksen jälkeen emulsio siirrettiin reaktioastiaan, johon ohjattiin sähkökenttää halutulla teholla. Sähkökäsittelyn jälkeen emulsio siirrettiin lämpökaappiin ja siitä otettiin näytteet 20, 40 ja 60 minuutin kuluttua laskeutumisesta. On syytä huomauttaa, että tässä kuvatut koejärjestelyt ovat koesarjan loppuosassa (koe 24.4. eteenpäin) käytettyjä. Kokeiden edetessä koejärjestelyihin tehtiin muutoksia tiedon lisääntyessä.

8.2 Öljyn alkukäsittely

Kokeet tehtiin panostoimisesti erillisinä kokeina. Öljyn alkukäsittely jäljittelee esikäsitteilyn degumming-vaihetta separaattoriin asti. Separoinnin tilalla tehtiin sähköstaattinen erotus rakennetulla laitteistolla.

Raaka-aineet, palmuöljy ja soijaöljy, toimitettiin isoissa kanistereissa. Öljykanisterit säilytettiin kylmähuoneessa, jotta mahdolliset öljyssä tapahtuvat reaktiot säilytyksen aikana minimoitaisiin. Palmuöljy jaettiin käytännön syistä pienempiin eriin, sillä palmuöljy on hyvin paksua ja kiinteää jo huoneenlämpötilassa. Kunkin kokeen aluksi tarvittava öljymäärä "sulatettiin" vesihauteessa ja sekoitettiin tasaisen raaka-aine-erän saamiseksi.

Öljymäärä kokeissa oli 1,7 kg. Kuvassa 18 on esitetty öljyn punnitseminen suoraan reaktioastiaan.



Kuva 18. Palmuöljy punnittiin suoraan sekoitusastiaan.

Öljyn lämmitys tehtiin sekoitusastiassa, jossa on ulkovaippa vesihaudetta varten. Lasisen sekoitusastian kokonaistilavuus oli 3,7 litraa, kun tarvittavan öljymäärän tilavuus kokeissa oli 2 litraa. Sekoitusastiaan tehtiin ruostumattomasta teräksestä kaksiosainen kansi, johon sekoittimen terä sopii hyvin.

Käytössä oli kaksi vesihaudetta, toinen kuumalle vedelle ja toinen kylmävesihauteeksi jäähdytyksiin. Tällä tavalla saatiin useista lämpötilan muutoksista mahdollisimman tehokkaita ja nopeita. Jäämurskaa käytettiin lisäapuna hauteiden lämpötilojen säätämisiin.

Aluksi palmuöljyn lämpötila nostettiin 50–90 °C:seen kokeesta riippuen. Soijaöljyn alkulämmitys oli 70 °C:seen. Kuumaan öljyyn sekoitettiin 50 m-% sitruunahappoa ($C_6H_8O_7$) 0,035-0,070 m-% öljyn määrästä.

Hapon sekoitus öljyyn tehtiin Ultra-Turraxin sekoittimella pyörimisnopeudella 8800 rpm kahden minuutin ajan. Hapon annettiin vaikuttaa 15 minuutin ajan, jonka aikana käytettiin hiljaista sekoitusta lapasekoittimella nopeudella 160 rpm. Sekoittimet ja niiden roottorit on esitetty kuvissa 19 ja 20.



Kuva 19. Sekoittimet vasemmalla Ultra-Turraxin T-50 basic ja oikealla Heidolphin sekoitin.



Kuva 20. Sekoittimien roottorit.

Viipymääajan jälkeen palmuöljyn lämpötila laskettiin kylmähauteen avulla noin 50 °C:seen ja soijaöljy 20 °C:seen. Öljyn saavutettua haluttu lämpötila, lisättiin vesi ja lipeä tasapainottamaan pH:ta. Lisäykset olivat 2 m-% vettä ja 0,036–0,018 m-% natriumhydroksidia (NaOH) öljyn määrästä. Emulsio muodostettiin kovalla sekoituksella eli 8800 rpm kahden minuutin ajan. Kuvassa 21 on esitetty muodostettu palmuöljyemulsio. Öljyn väri vaaleni selvästi emulsion muodostuksen aikana.



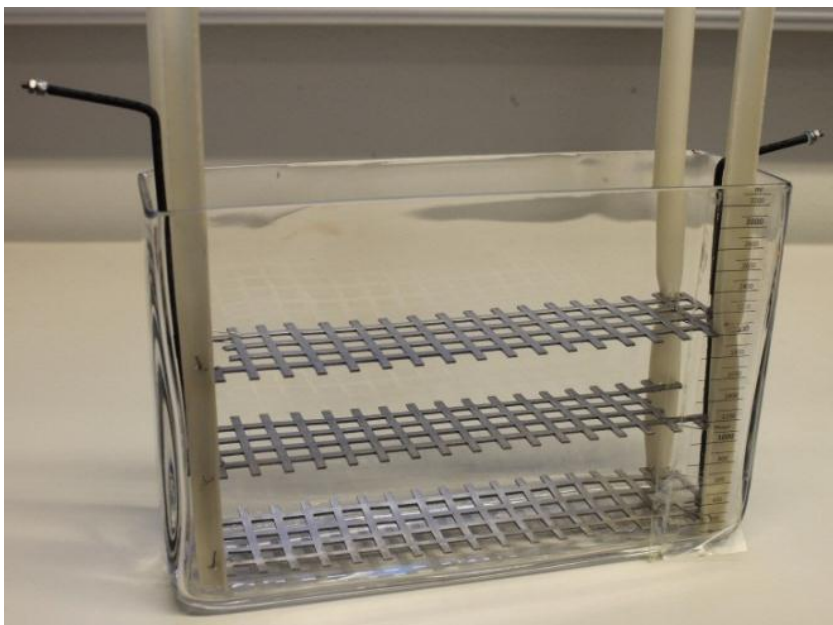
Kuva 21. Valmis palmuöljyemulsio.

Emulsion muodostuksen jälkeen seurasi 60 minuutin viipymäaika, jotta epäpuhtauksilla olisi aikaa reagoida ja liueta vesifaasiin. Viipymääajan aikana pidettiin hiljaista sekoitusta lapasekoittimella 160 rpm nopeudella.

Viipymääajan jälkeen emusiolle tehtiin loppulämmitys viskositeetin laskemiseksi. Kuumavesihauteella (100 °C) pyrittiin mahdollisimman nopeaan lämmitykseen. Loppulämpötila vaihteli 60–90 °C välillä. Nopea lämmitys on tärkeä fosforiyhdisteiden takia. Liian pitkä aika kuumassa lämpötilassa voi saada ne liukenemaan takaisin öljyyn. Kuitenkin laskeutumisen ja veden erottumisen kannalta korkeampi lämpötila on parempi. Öljyn lämpötilaa seurattiin lämpötilamittarilla kokeen ajan. Valmis emulsio kaadettiin koeastiaan välittömästi, kun haluttu lämpötila oli saavutettu.

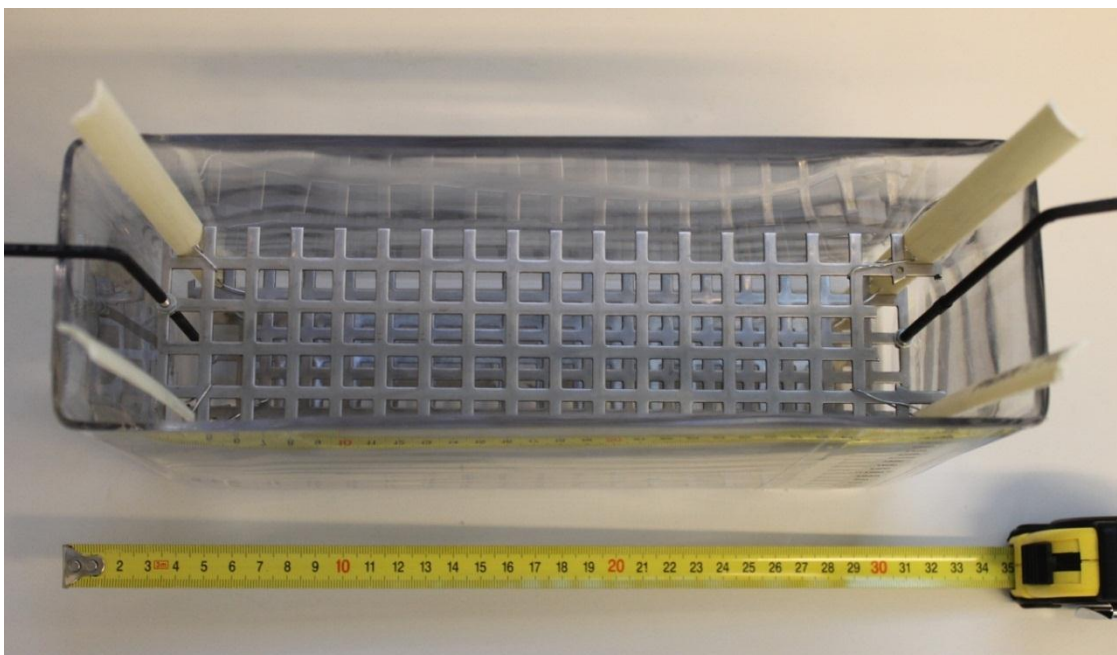
8.3 Koeastia ja elektrodit

Koeastiaksi valittiin suorakulmainen lasiastia, jotta reaktion havainnoiminen olisi helppoa. Kirkkaan lasin läpi voidaan helposti seurata emulsion hajoamista ja faasien erottumista. Astian tilavuus on kolme litraa ja lasiseinämät eristävät sähköä. Astian sisämitat ovat: korkeus 17,5 cm, leveys 26,3 cm ja syvyys 6,5 cm. Astia elektrodiverkkoineen on esitetty kuvassa 22. Muoviastia polypropeenista olisi ollut yhtä hyvä vaihtoehto.



Kuva 22. Lasinen koeastia, jonka sisällä on elektrodiverkko. Lasiin merkittiin astian tilavuuden mitta-asteikko.

Suunnittelun lähtökohtana käytettiin raakaöljyn elektrostaattisen selkeyttimen mittasuhteita. Mittasuhteet pyrittiin pitämään sellaisina, että laskeutuspinta-alaa on mahdollisimman paljon, mutta toisaalta korkeutta pitää olla sen verran, että elektrodien etäisyydet toisistaan ovat kohtuulliset. Elektrodiverkon tiheys näkyy hyvin ylhäältä otetusta kuvasta 23.



Kuva 23. Elektrodit harvasilmäisestä teräsverkosta on kiinnitetty eristeainetankoihin.

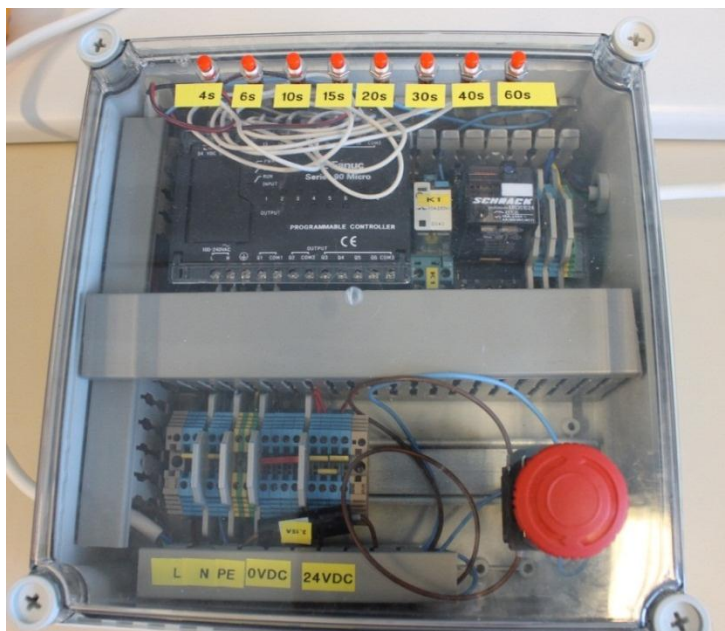
Elektrodit rakennettiin ruostumattomasta teräsverkosta. Niiden etäisyys säädettiin astian mittojen mukaan niin, että kun öljyn tilavuus on 2 l, ylin verkko peittyy. Elektrodit on kiinnitetty tasaisin välimatkoin eristeainetankoihin. Elektrodit on kytketty eristetyillä kuparijohtimilla muuntajaan. Ääripisteiden elektrodit, eli ylin ja alin elektrodi, on kytketty toisiinsa ja keskimäinen elektrodi on kytketty erikseen. Elektrodien suunnittelusta ja rakentamisesta sekä sähkölaitteiden hankinnoista vastasivat Metropolia Ammattikorkeakoulun sähkötekniikan lehtori Kai Virta, projekti-insinööri Olli Hokkanen ja Oskari Koistinen automaatiotekniikan laboratoriosta.

8.4 Sähkökenttä ja muuntaja

Kokeessa käytetään vaihtojännitettä tasajännitteen sijasta. Tällöin saadaan tehokkaampi värähtely ilman, että kaasunmuodostusta tapahtuu. Tasajännite voi höyrystää öljystä haitallisia ja räjähdysherkkiä kaasuja.

Sähkökentän tulee muodostua koko pinta-alalle eikä elektrodien ylä- tai alapuolelle saa jäädä käsittelemätöntä öljyä. Elektrodit eivät myöskään saa osua vesifaasiin oikosulkuvaaran vuoksi, mikäli vettä erottuisi enemmän. Tämä huomioitiin elektrodien asettelu- sa niin, että alin elektrodi on melkein astian pohjalla. Ylin elektrodi on mitoitettu 2 litran öljymäärään niin, että tässä tilavuudessa elektrodi peittyy kunnolla, mutta on silti pin- nan tuntumassa.

Sähkövirtaa säädetään kuvassa 24 esitetyllä ajastimella, joka on toteutettu ohjelmoita- valla logiikalla. Sähkövirran aikaa voidaan säätää 4–60 s kerrallaan. Jatkossa tekstissä käytetään käsitettä sähkökentän teho, jolla tarkoitetaan prosentiosuuksia muuntajalle ohjatusta verkkovirran jännitteestä, eli 100 % jännite tarkoittaa, että muuntajalle syötet- tiin 230 V tehollista jännitettä.



Kuva 24. Ajastinlaitteisto.

Sähkövirran voimakkuutta eli tehoa säädettiin Lübcke Varion Variak-säätömuuntajalla. Muuntaja on kytketty säätömuuntajaan, joka on vastaavasti kytketty ajastimeen, joka on kytketty verkkovirtaan. Muuntaja on esitetty kuvassa 25.



Kuva 25. Muuntaja oli koteloitu turvallisuussyistä ja se säilytettiin lukitussa tilassa kokeiden välillä.

Jokainen koe suoritettiin eristävän muovimaton päällä seisten. Koelaitteisto oli myös suojattu muovimatolla. Sähkökentän katkettua laitteisto otettiin irti seinästä, ja koeastiaan ja elektrodeihin mahdollisesti jäänyt jännitevaraus purettiin maadoitetulla sauvalla.

Tämän jälkeen elektrodit nostettiin varovasti pois astiasta ja astia siirrettiin lämpökaappiin, jossa laskeutumisen annettiin tapahtua. Öljyn lämpötilaa seurattiin laskeutumisen aikana ja laskeutumiskuvat otettiin tasaisin väliajoin.

8.5 Näytteenotto

Näytteet otettiin ruiskulla öljystä 20 min, 40 min ja 60 min laskeutumisen kuluttua. Gums-näyte otettiin lopuksi 60 min jälkeen. Näytteenottokorkeus pyrittiin pitämään vakiona. Kuvassa 26 on esitetty näytteen ottaminen ruiskua apuna käyttäen astian puolivälistä.



Kuva 26. Näytteenotto öljyfaasista ruiskua apuna käyttäen.

Kokeiden aikana pyrittiin huolehtimaan ehdottomasta puhtaudesta. Varsinkin fosforin osalta öljy ja näytteet ovat herkästi kontaminoituvia. Kaikki astiat pestiin huolellisesti ennen kokeita sekä huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä. Astiat ja erityisesti näytteenottovälineet kuivattiin tarkasti, jotta niihin mahdollisesti jäänyt vesi ei aiheuttaisi virhettä. Palmuöljynäytteet on esitetty kuvassa 27.



Kuva 27. Näytteet säilytettiin kylmässä analysointiin asti. Vasemmalla öljy- ja oikealla gumsnäytteet.

9 Kokeiden suunnittelu

9.1 Koetoiminta ja kokeiden suunnittelu

Koetoiminnan alkuvaiheessa tavoitteena oli saada halutut reaktiot tapahtumaan ja yleistä käsitystä siitä, kuinka sähkökenttä toimii käytännössä. Ensimmäisten kokeiden aikana havaittiin gumsin muodostuksen onnistumisen kannalta oleellisimmaksi tekijäksi sekoitusaika. Alussa käytettiin hapon lisäyksen yhteydessä 30 s sekoitusaikaa, jolloin kokeissa ei havaittu minkäänlaisia silminnähtäviä muutoksia eivätkä tulokset vesipitoisuudesta ja metalleistakaan olleet hyviä. Muutettaessa happolisäyksen sekoitusaikaa havaittiin emäslisäyksen kohdalla selkeä sakan muodostus heti emäslisäyksen jälkeen. Loppukokeissa käytettiin hapon sekoitusaikana 120 s.

Sopivien koeparametrien löydyttyä keskityttiin sähkökentän vaikutusten selvittämiseen. Tavoitteena oli toteuttaa faktoriaalinen 3^2 -koesuunnitelma palmuöljylle, jossa muuttujina olivat vesilisäyksen määrä, sähkökentän teho ja sähkökentän vaikutusaika. Koesarjaa ei saatu toteutettua täysin, vaan viimeiset kokeet painotettiin toistokokeisiin koevirheen määrittämiseksi ja nollakokeisiin sähkökentän kokonaisvaikutuksen selvittämiseksi.

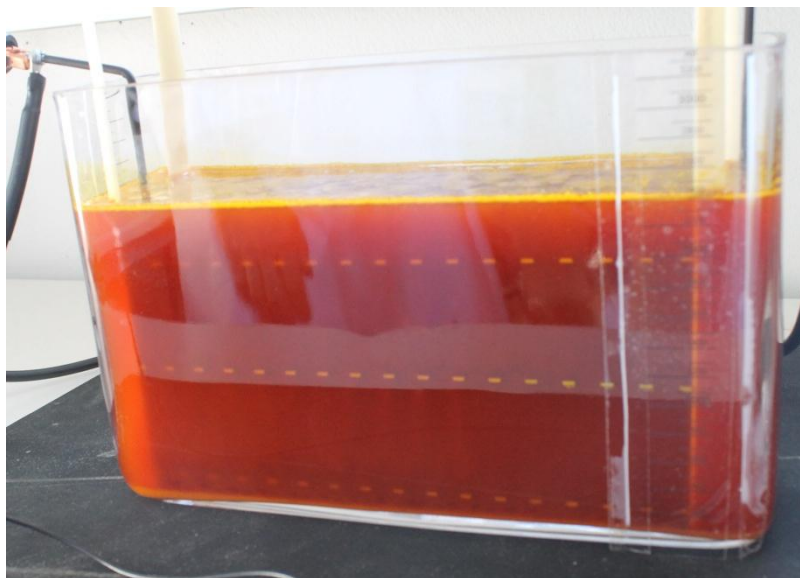
Soijaöljyn osalta tehtiin 2^2 -koesuunnitelma, jossa muuttujina olivat sähkökentän teho ja sähkökentän vaikutusaika. Lisäksi toteutettiin yksi koe likaisella rypsiöljyllä, jotta nähtäisiin, miten ilmiö käyttäytyy, kun öljyn fosforipitoisuus on suurempi.

Seuraavaksi kuvataan kokeiden toteuttamisesta yksityiskohtaisemmin havainnollistaen muutamia erityishuomioita, käsitteitä ja selventäen kokeiden yleistä etenemistä.

9.2 Alkukokeet palmuöljyllä

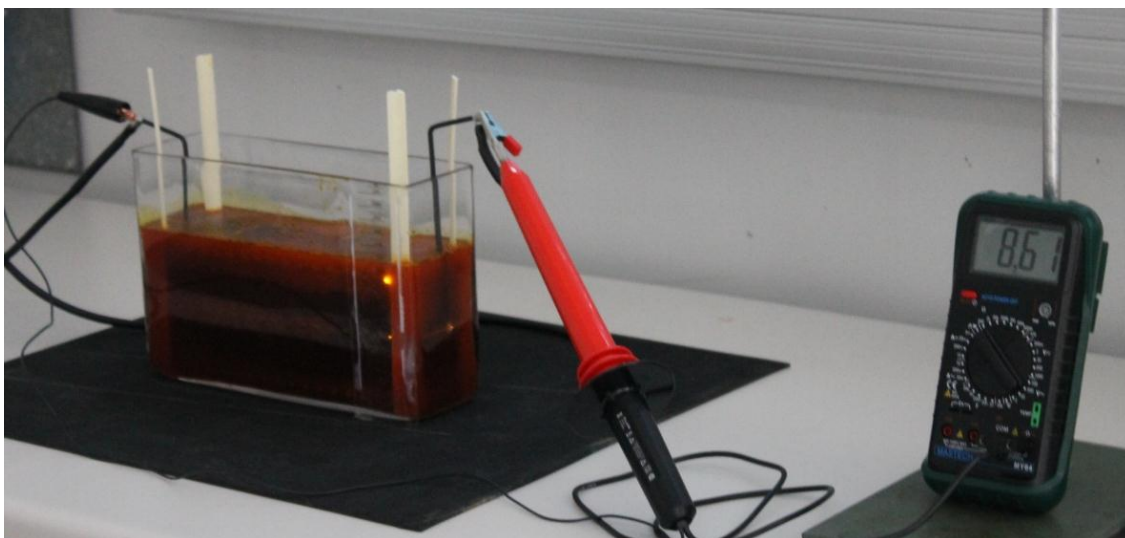
Alkukokeilla tarkoitetaan palmuöljyllä ensimmäisiä tehtyjä kokeita, joissa sähköä ohjattiin öljyyn useammin kuin yhden kerran. Alkukokeisiin kuuluvat 14.3. - 23.3. tehdyt kokeet. Alkukokeiden tarkoituksena oli kokeilla laitteiston toimivuutta ja hakea järkeviä ajoparametreja. Alkukokeiden oleellisin havainto oli hapon sekoitusajan merkityksen havaitseminen ja sähkökentän rajojen etsiminen. Yleisesti alkukokeiden metalli- ja vesipitoisuudet eivät olleet kovin hyviä.

Kuvassa 28 on esitetty 14.3. vesikokeen laskeutumista. Kokeen vesipitoisuus jäi korkeaksi, 18 000 ppm vettä ja 11 ppm fosforia. Vesikokeita tehtiin vain yksi, ja tämän jälkeen kokeissa käytettiin sitruunahappo- ja NaOH-lisäyksiä.



Kuva 28. Vettä lisätty 2 m-% öljyn määrästä, pohjalle muodostui pieni kerros gumsia. Koe tehtiin 14.3.2012.

Kemikaaleja käytettäessä oli tärkeää määrittää sähkökentän toiminta-alue. Sähkökentän voimakkuutta nostettiin asteittain aina läpilyöntiin asti. Kuvassa 29 on esitetty 15.3. tehdyssä kokeessa tapahtunut läpilyönti. Öljy ei tällöin enää toimi eristeenä vaan virta lähti kulkemaan elektrodien välillä, mikä havaittiin kipinäinä ja rätinäinä. Myös 20.3. kokeessa tapahtui läpilyönti. Näillä kokeilla haettiin sähkökentän suurinta tehoa, joka ei vielä aiheuta läpilyöntiä. Kuvassa 30 on esitetty läpilyönnin jälkeinen laskeutumiskuva, jossa ei ole havaittavissa selkeää gums-kerrosta.



Kuva 29. Lämpöyönti tapahtui useammasta eri kohdasta ja vaihtoi välillä paikkaa.



Kuva 30. Lämpilyönnin jälkeen öljystä ei erottunut mitään silminnähtävää kerrosta.

Seuraavissa kokeissa havaittiin merkittävimmäksi tekijäksi gums-kerroksen muodostumiselle hapon sekoitusaika. Emäs-vesilisäyksen aikana muodostui gums-sakka, joka on esitetty kuvassa 31. Tämä reaktio tapahtui kaikissa kokeissa sen jälkeen, kun hapon sekoitusaika nostettiin 120 s.

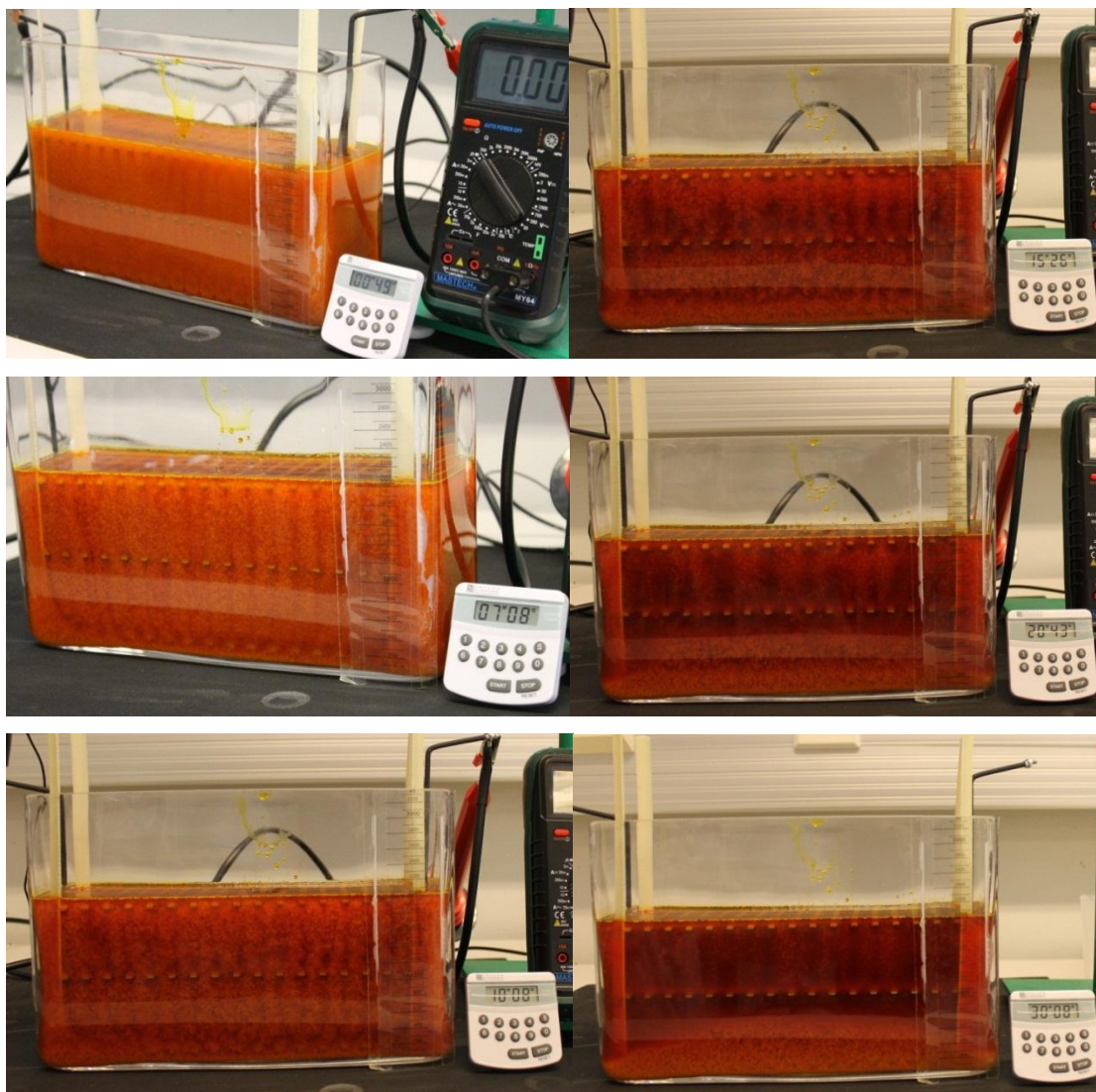


Kuva 31. Lipeän lisäyksen yhteydessä muodostuva sakkakerros.

9.3 Kokeet palmuöljyllä laskeuttamalla ilman lämpökaappia

Alkukokeita seurasivat kokeet ilman lämpökaappia. Näihin kokeisiin kuuluvat kokeet välillä 27.3.–13.4. Näissä kokeissa tutkittiin pääasiassa öljyn käsittelyssä käytettyjen lämpötilojen vaikutusta. Kokeissa saatiin jo huomattavasti parempia tuloksia alkukokeisiin verrattuna. Tulokset eivät kuitenkaan olleet riittävän hyviä verrattuna nykyiseen esikäsittelyprosessiin.

Kokeissa todettiin parhaiksi lämpötiloiksi happokäsittelyn aikana 90 °C, emäslisäyksessä 50 °C ja loppulämmityksessä 60–70 °C. Loppulämmityksessä suurempi lämpötila olisi todennäköisesti parempi, mutta vesihauteella lämmitettäessä 70 °C suurempiin lämpötiloihin pääsemiseen meni liikaa aikaa ja fosfolipidit voisivat tänä aikana liueta takaisin öljyyn. Kuvassa 32 on esitetty 28.3. kokeen laskeutumista. Tämä koe oli fosforipitoisuuden osalta onnistunein koe, missä happokäsittelyn lämpötila oli 50 °C. Kuvista ilmenee, että laskeutuminen oli hidasta ja pohjalle kasautui paljon gumsia.

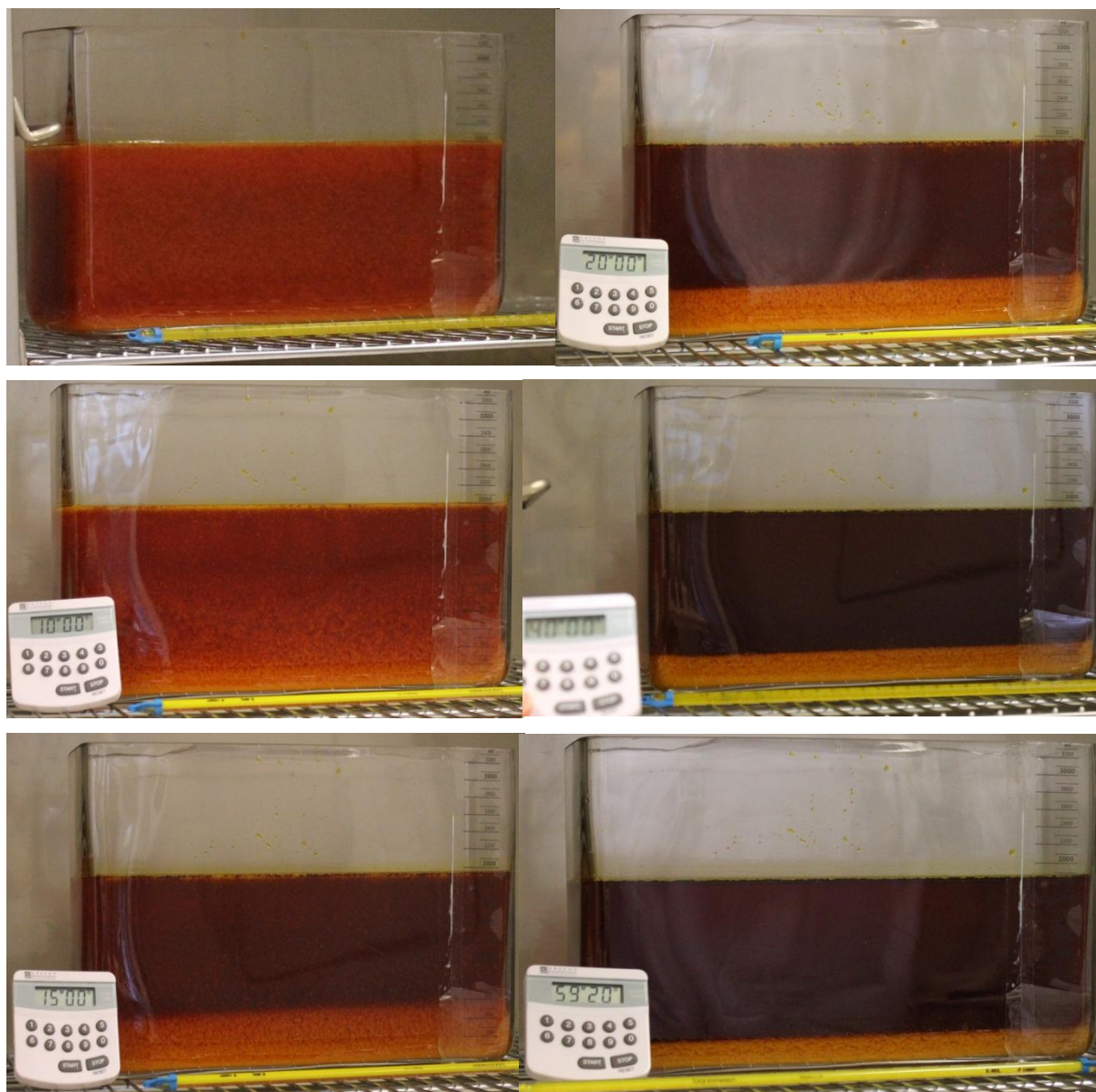


Kuva 32. Kokeen 28.3.2012 laskeutuminen.

9.4 Vertailukelpoiset kokeet palmuöljyllä

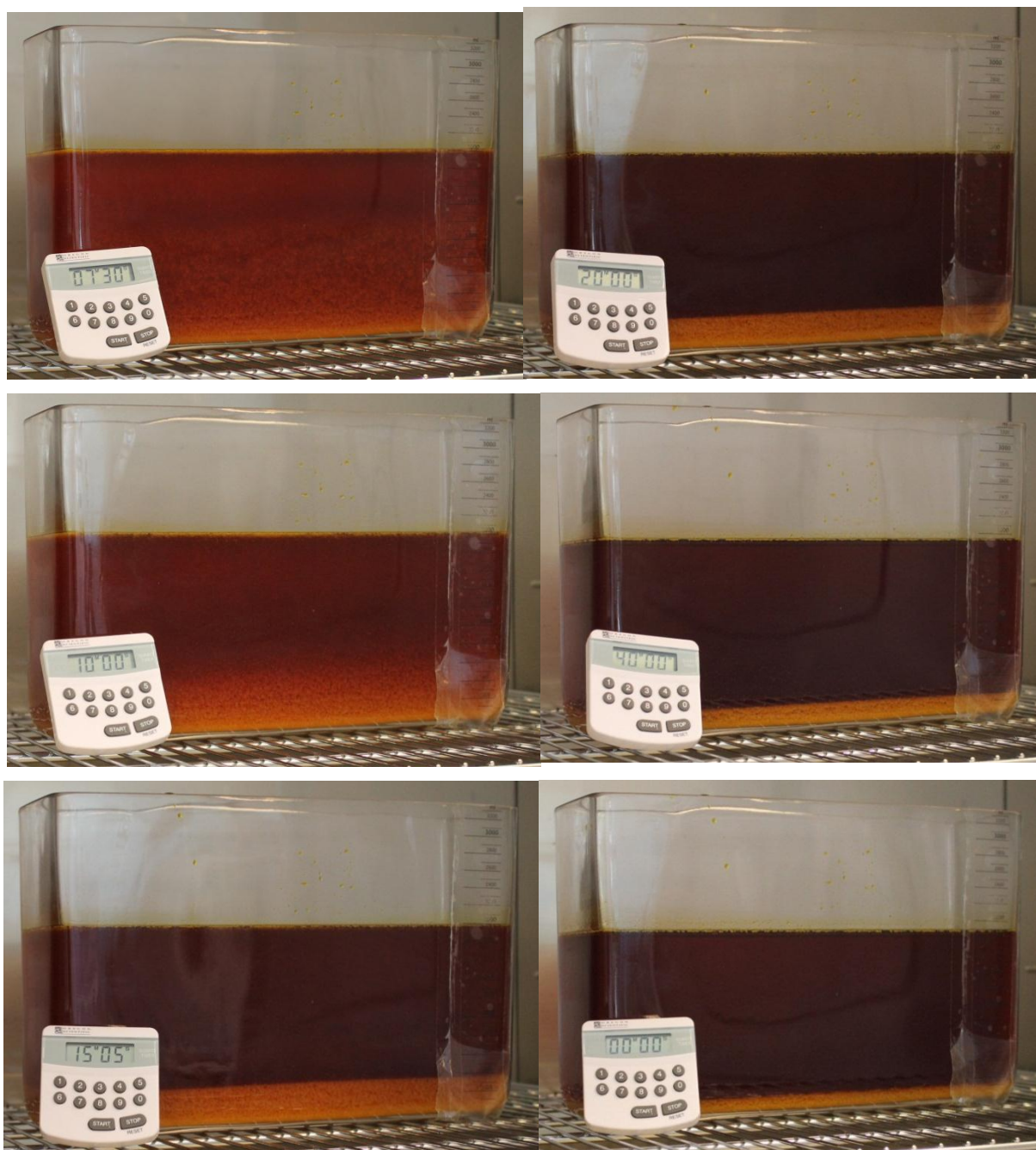
Vertailukelpoisilla kokeilla tarkoitetaan kokeita, joissa gumsien laskeutuksessa oli käytössä lämpökaappi ja kokeista otettiin useita näytteitä. Vertailukelpoisia kokeita ovat 24.4. jälkeen tehdyt kokeet. Vertailukelpoisiin kokeisiin kuuluu paljon toistokokeita ja nollakokeet.

Kuvassa 33 on esitetty 24.4. kokeen laskeutuminen. Kuvista havaitaan lämpökaapin laskeutumista parantava vaikutus, kun öljy ei pääse jäähtymään laskeutumisajan kuluessa. Gumsien laskeutumista seurattiin ottamalla öljystä näytteitä 20, 40 ja 60 minuutin kuluttua.



Kuva 33. Toistokokeen 24.4.2012 laskeutuminen lämpökaapissa 5, 10, 15, 20, 40, ja 60 min sähkökentän jälkeen.

Kokeiden loppuvaiheessa suoritettiin kaksi nollakoetta, joilla pyrittiin saamaan selvyttä sähkökentän todellisista vaikutuksista. Öljyn esikäsitely toteutettiin samalla tavalla kuin toistokokeissa. Ainoa ero oli siinä, että öljyä ei käsitelty sähköllä. Kuvassa 34 on esitetty nollakokeen laskeutumista. Kun kuvia 33 ja 34 vertaa keskenään voidaan sanoa, että merkittävää silminnähtävää eroa sähkökäsitellyn läpikäyneessä kokeessa ja nollakokeessa ei ole.

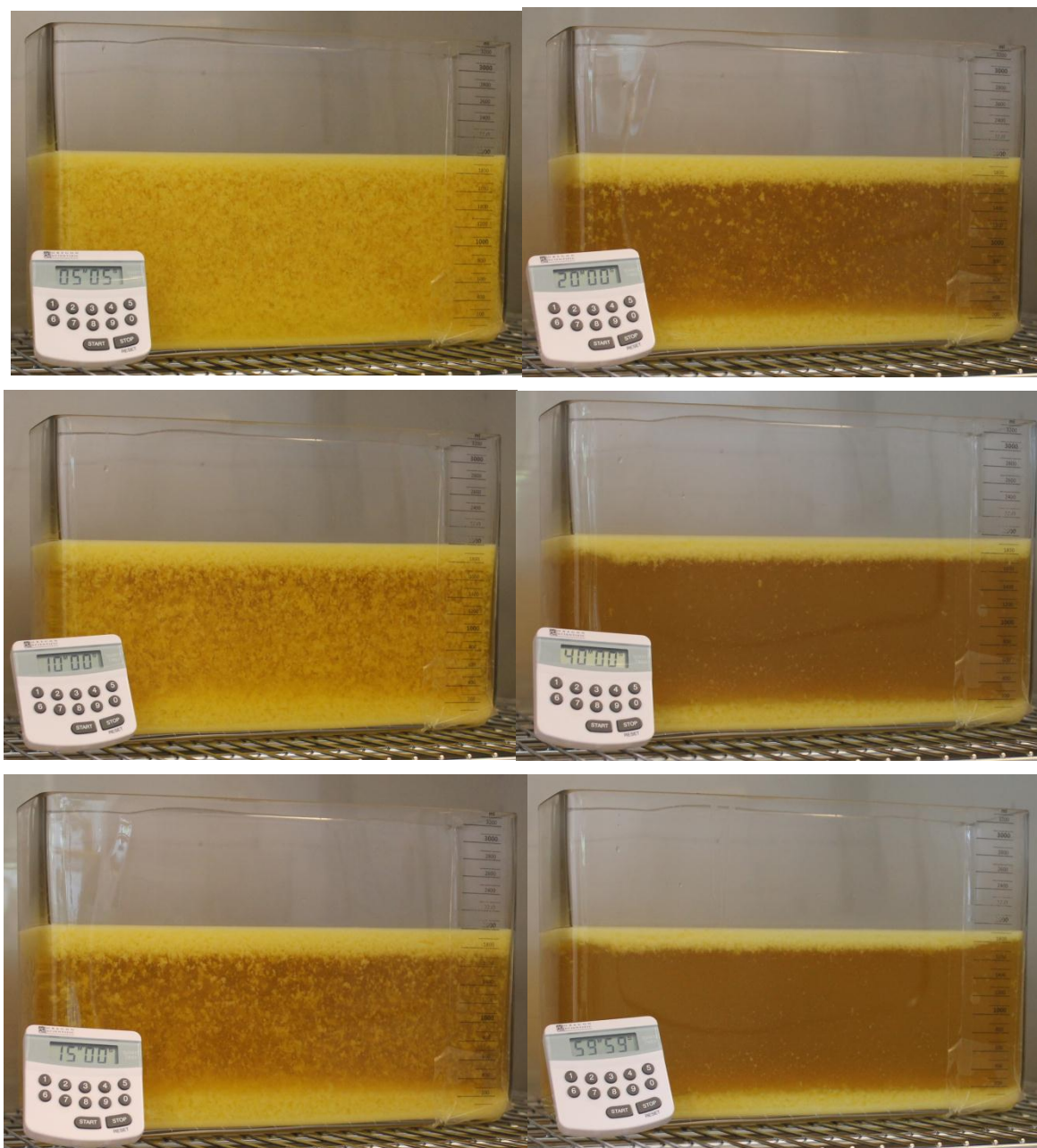


Kuva 34. Palmuöljyn laskeutuminen nollakokeessa 9.5.2012.

9.5 Soijaöljykokeet

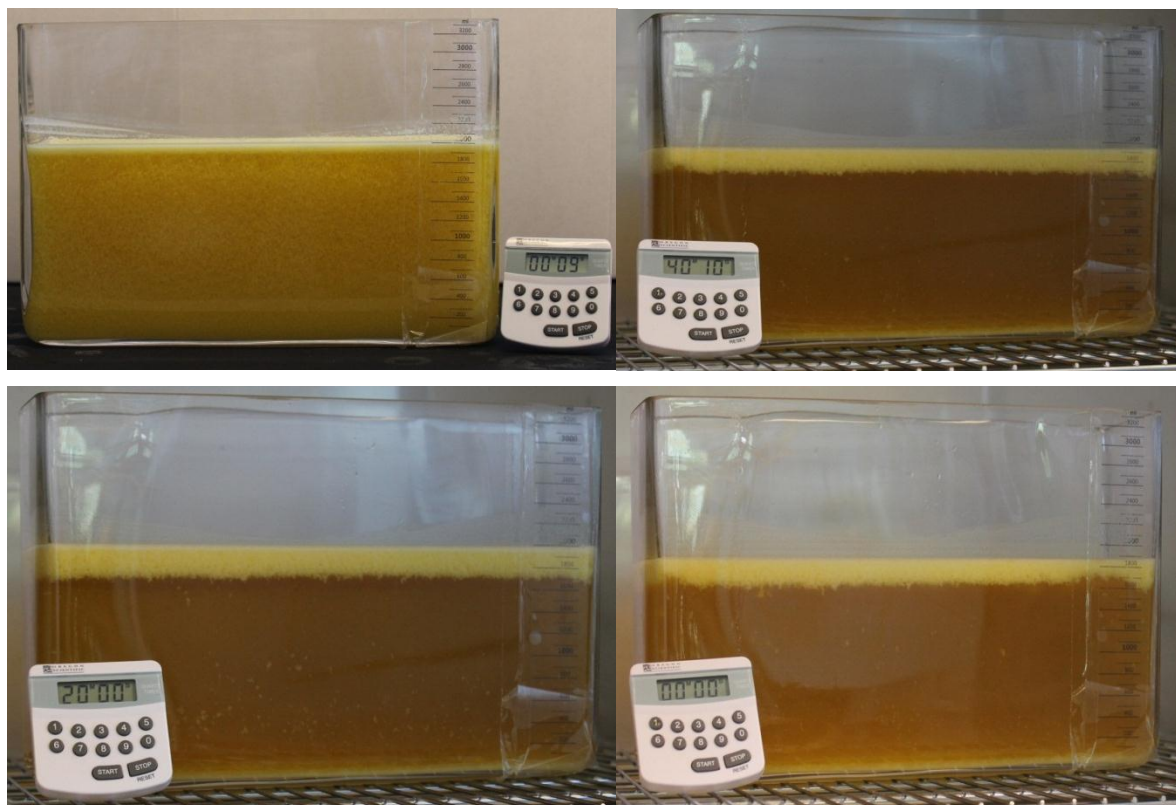
Soijaöljyllä tehtiin yhteensä kuusi koetta, jotka sisälsivät yhden puhtaalla soijaöljyllä tehdyn kokeen, toistokokeen, nollakokeen ja 2²-koesuunnitelman. Kokeissa käytetty öljy oli puhtaan soijaöljyn ja likaisen rypsiöljyn seos. Kaikki öljyssä olevat epäpuhtaudet ovat peräisin rypsiöljystä. Soijaöljykokeet tehtiin kaikki samoilla lämpötiloilla ja hapon ja lipeän määrät olivat vakiot. Ainoat muuttujat olivat sähkökentän teho ja vaikutusaika.

Soijaöljykokeissa muodostui vaaleankeltainen gums-kerros. Eri kokeissa gums-kerros muodostui vaihtelevasti joko pohjalle tai pintaan. 2.5. tehdyssä kokeessa gumsit laskeutuivat kokonaan pohjalle. Soijaöljykokeessa 24.5. taas gums-kerros nousi puolittain pintaan ja puolet laskeutui pohjalle. Laskeutuminen on esitetty kuvassa 35.



Kuva 35. Soijaöljykoe 24.5.2012 sähköteholla 30 %, 60 s ajan

Soijaöljyllä tehtiin myös nollakoe ilman sähköä. Nollakokeen laskeutumisen aikana kävi niin, että gums-kerros nousi kevyempänä öljyn pintaan, päinvastoin kuin sähkökäsitellyissä soijaöljykokeissa. Kuvasta 36 näkyy hyvin gums-kerroksen muodostuminen öljyn pintaan.



Kuva 36. Soijaöljyn nollakoe 24.5.2012. Gums-kerros muodostui öljyn pinnalle.

10 Tulokset

Palmuöljyn keskeisimpien kokeiden parametrit ja tulokset on esitetty taulukoissa 5 ja 6. Soija- ja rypsiöljykokeiden tulokset löytyvät taulukosta 7. Taulukkoihin on koottu muuttujien arvot, sähkökentän käyttäytyminen kokeen aikana (alkuarvo-loppuarvo) ja analyysitulokset fosfori-, kokonaismetalli- ja vesipitoisuuden osalta.

Sähkökentän voimakkuudella tarkoitetaan vaihtovirran jännitteen huippuarvoa. Kokonaismetallipitoisuuteen sisältyy kalsium, rauta, magnesium, natrium, pii ja fosfori. Analyysitulosten selkeämmän tarkastelun vuoksi nämä on yhdistetty samaan lohkokon, vaikka pii ja fosfori eivät ole metalleja. Taulukoista puuttuu palmuöljyn ensimmäisiä kokeita ja tarkemmat koe-arvot. Nämä tarkemmat taulukot löytyvät liitteestä 1.

Taulukko 5. Palmuöljyn vertailukelpoisten kokeiden tulokset ja muuttujien arvot.

Veden määrä (m-% öljyn määrästä)	Sähkökentän aika (s)	Sähkökentän teho (%)	Sähkökentän voimakkuus (kV)	Laskeutumisaika (min)	Fosfori (ppm)	Metallit (ppm)	Öljyn vesipitoisuus (ppm)
			Alkuperäinen öljy		15,6	37,5	600
2,0 %	20	70	1,7-0,7	20	1,7	7	4400
				40	1,6	6,5	4100
1,0 %	60	30	3,9	20	1,6	3,8	7100
				40	1,6	5,4	6500
				60	1,7	3,9	6500
1,0 %	60	70	9,0-8,8	20	3,7	12,1	8500
				40	3,3	11,7	5000
				60	3,5	14,1	6000
2,0 %	60	70	3,1-1,7	20	2,3	8,5	4000
				40	1,9	6,4	3000
				60	1,7	7,2	2500
1,0 %	20	70	9,1	20	6,4	38,6	8400
				40	6,4	41,8	6000
				60	4,5	26,3	4600
2,0 %	20	30	3,0-1,7	20	1,6	6,9	4300
				40	1,6	6,1	3200
				60	1,8	5,6	2800

Taulukko 6. Palmuöljyn toisto- ja nollakokeiden tulokset ja muuttujien arvot.

Veden määrä (m-% öljyn määrästä)	Sähkökentän aika (s)	Sähkökentän teho (%)	Sähkökentän voimakkuus (kV)	Laskeutumisaika (min)	Fosfori (ppm)	Metallit (ppm)	Öljyn vesipitoisuus (ppm)
Toistokokeet			Alkuperäinen öljy		15,6	37,5	600
2,01 %	20	50	4,2-2,6	10	3,7	21,2	11700
				20	1,9	5,7	4400
				40	1,3	4,6	3000
				60	1,6	5,1	2800
2,0 %	20	50	2,9-0,8	20	2,3	5,8	6400
				40	2	5,3	5400
				60	2,1	4,9	4300
2,0 %	20	50	3,0-1,1	20	2,2	6,7	4500
				40	2	5,1	3300
				60	1,8	4,8	3300
2,0 %	20	50	6,0 --	20	1,9	4,3	6800
				40	1,9	5,6	4200
				60	1,8	3,9	4600
Nollakokeet							
2,0 %	-	-	-	20	1,3	6	4600
				40	1,2	6,3	4000
				60	1	2,5	3600
2,0 %	-	-	-	20	2,3	8	4600
				40	1,9	5,3	3800
				60	2	5,6	3300

Taulukko 7. Soija- ja rypsiöljyn koetulokset.

Sähkökentän aika (s)	Sähkökentän teho (%)	Sähkökentän voimakkuus (kV)	Laskeutumisaika (min)	Fosfori (ppm)	Metallit (ppm)	Öljyn vesipitoisuus (ppm)
Alkuperäinen soijaöljy				20	43,4	900
Soijaöljy						
20	30	2,1-1,7	32	2,9	10,4	4400
60	50	2,9-1,9	20	4,3	12,6	2900
			40	4	11,3	2300
20	50	1,2-0,8	20	3,6	11,2	3300
			40	3,5	9,5	2200
60	30		20	3,9	10,8	3300
			40	3,7	10,2	2200
60	30	2,0-1,6	20	4	11	2500
			40	3,6	10,2	1900
Soijaöljy nollakoe						
-	-	-	20	4,3	11	2600
			40	4,3	11,5	2600
			60	4,6	12,1	2700
Rypsiöljy						
Alkuperäinen rypsiöljy				251	503	400
60	30		20	81	130	22900
			40	173	484	22600
			60	61	151	9700
			150	32	73	1200

11 Tulosten analysointi

11.1 Koevirhe

Kaikkiin mittaustuloksiin sisältyy virhettä. Kun sama koe tehdään useita kertoja peräkkäin ja mittaustarkkuus on riittävän suuri, kokeiden tulokset eroavat toisistaan. Tätä kaikille mittauksille luonnollista hajontaa kutsutaan koevirheeksi. Yksinkertaisin tapa selvittää koevirheen suuruutta on tehdä toistokokeita ja tarkastella niiden tulosten hajontaa. Yleisin hajonnan tarkasteluun käytetty mitta on keskihajonta. Se kuvaa yksittäisten tulosten poikkeamaa tulosten keskiarvosta. Keskihajonta lasketaan kaavalla 11: (Box ym. 2005: 17-18; Hajontaluvut 2012.)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (11)$$

Normaalisti jakautuneilla mittaustuloksilla voidaan nyrkkisääntönä sanoa, että 68 % tuloksista osuu yhden keskihajonnan päähän keskiarvosta, 95 % osuu 2 keskihajonnan päähän keskiarvosta ja 99,7 % tuloksista osuu 3 keskihajonnan päähän. (Narasimha 1996.)

Koevirhe on normaalisti jakautunutta silloin, kun koevirheen lähteet ovat toistensa kanssa samaa suuruusluokkaa. Kuitenkin muita virhelähteitä kertaluokkaa suurempi yksittäinen virhelähde aiheuttaa sen, etteivät tulokset ole normaalisti jakautuneita. (Box ym. 2005: 28–29.)

Koejärjestelyissä on vain yksi virhelähde, joka voisi aiheuttaa poikkeaman koetulosten normaalisuudelle ja se on raaka-aineen vaihtelu. Toistokokeiden tuloksista ei kuitenkaan voi sanoa, että raaka-aineen vaihtelulla olisi ollut merkittävästi suurempaa vaikutusta tuloksiin kuin muilla virhelähteillä. Tulevissa kokeissa mahdolliset raaka-ainevaihtelut voidaan minimoida sulattamalla ja sekoittamalla koko öljyerä koesarjan alussa ja jakamalla erä riittävän pieniin näyteastioihin, jotta vain kokeessa käytettävä öljy joudutaan sulattamaan kunkin kokeen alussa.

11.2 Kokeiden toistettavuus

Palmuöljyn neljän toistokokeen vesi-, metalli- ja fosforipitoisuuksien tulosten keskiarvot ja hajonnat on esitetty taulukossa 8 ja soijaöljyn taulukossa 9.

Taulukko 8. Palmuöljyn toistokokeiden metalli- ja vesipitoisuuksien keskiarvot ja -hajonnat (Pooled Standard Deviation 2012).

Laskeutumisaika	Fosfori (ppm)		Metallit (ppm)		Vesi (ppm)	
	keskiarvo	keskihajonta	keskiarvo	keskihajonta	keskiarvo	keskihajonta
20	2,1	0,21	5,6	0,99	5500	1300
40	1,8	0,34	5,2	0,42	4000	1100
60	1,8	0,21	4,7	0,53	3800	800
Yhdistetty	1,9	0,26	5,15	0,69	4400	1100

Taulukko 9. Soijaöljyn toistokokeiden metalli- ja vesipitoisuuksien keskiarvot ja -hajonnat.

Laskeutumisaika	Fosfori (ppm)		Metallit (ppm)		Vesi (ppm)	
	Keskiarvo	Keskihajonta	Keskiarvo	Keskihajonta	Keskiarvo	Keskihajonta
20	4	0,07	10,9	0,14	2900	570
40	3,7	0,07	10,2	0	2050	210
Yhdistetty	3,8	0,07	10,6	0,1	2480	430

Palmuöljyn tuloksista havaitaan, että keskihajonnat ovat suuria eli koevirheestä johtuva tulosten vaihtelu on suurta. Esimerkiksi palmuöljyn vesianalyysin 95 % luottamusvälin suuruus 60 minuutin laskeutumisen jälkeen on kaksi kertaa keskihajonta eli 1600 ppm. Tarkasteltaessa kaikkien koetulosten vesipitoisuutta 60 minuutin laskeutumisaikojen kohdalla niiden keskiarvoksi saadaan 3800 ppm ja keskihajonnaksi 1300 ppm. Tästä voidaan todeta, että koetulosten vaihtelu on niin pientä, että se hukkuu kokonaan koevirheeseen.

Soijaöljyn kohdalla tulosten hajonta on huomattavasti pienempi kuin palmuöljyn tapauksessa. Tämä voi tulla johtua siitä, että toistokokeita on vain kaksi, mutta soijaöljyssä tulosten hajonta kautta linjan on selkeästi pienempää kuin palmuöljyn tapauksessa.

Yksi syy tähän voi olla soijaöljyn helpompi käsiteltävyys huoneenlämmössä, jossa soijaöljy on vielä nestemäistä. Verrattaessa toistokokeiden hajontaa kaikkien soijakokeiden hajontaan vastaan tulee sama ongelma kuin palmuöljyn tapauksessa. Kokeissa oleva vaihtelu on pientä suhteessa koevirheeseen. Kaikkien kokeiden 40 minuutin laskeutumisen jälkeisen vesipitoisuuden keskiarvoksi saadaan 2200 ppm ja keskihajonaksi 170 ppm. Tässäkin tapauksessa kokeissa havaitut erot selittyvät lähes täysin pelkällä koevirheellä.

11.3 Nollakokeet

Koesarjaan lisättiin myös nollakokeita, jotta sähkökentän vaikutuksesta saataisiin parempi käsitys. Nollakokeet ovat toistokokeiden kanssa samanlaisia, mutta ilman sähköistä käsittelyä. Nollakokeiden tulokset palmu- ja soijaöljylle on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. Soijaöljyn nollakokeen tulokset sekä palmuöljyn nollakokeiden keskiarvo ja -hajonta.

Palmuöljy						
	Fosfori (ppm)		Metallit (ppm)		Vesi (ppm)	
Alkuperäinen	15,6		37,5		600	
Laskeutumisaika	Keskiarvo	Keskihajonta	Keskiarvo	Keskihajonta	Keskiarvo	Keskihajonta
20	1,8	0,7	7,0	1,4	4600	0
40	1,6	0,5	5,8	0,7	3900	140
60	1,5	0,7	4,1	2,2	3500	210
Yhdistetty	1,6	0,6	5,6	1,4	4000	130
Soijaöljy						
Laskeutumisaika	Fosfori (ppm)		Metallit (ppm)		Vesi (ppm)	
Alkuperäinen	20		43,4		900	
20	4,3		11		2600	
40	4,3		11,5		2600	
60	4,6		12,1		2700	

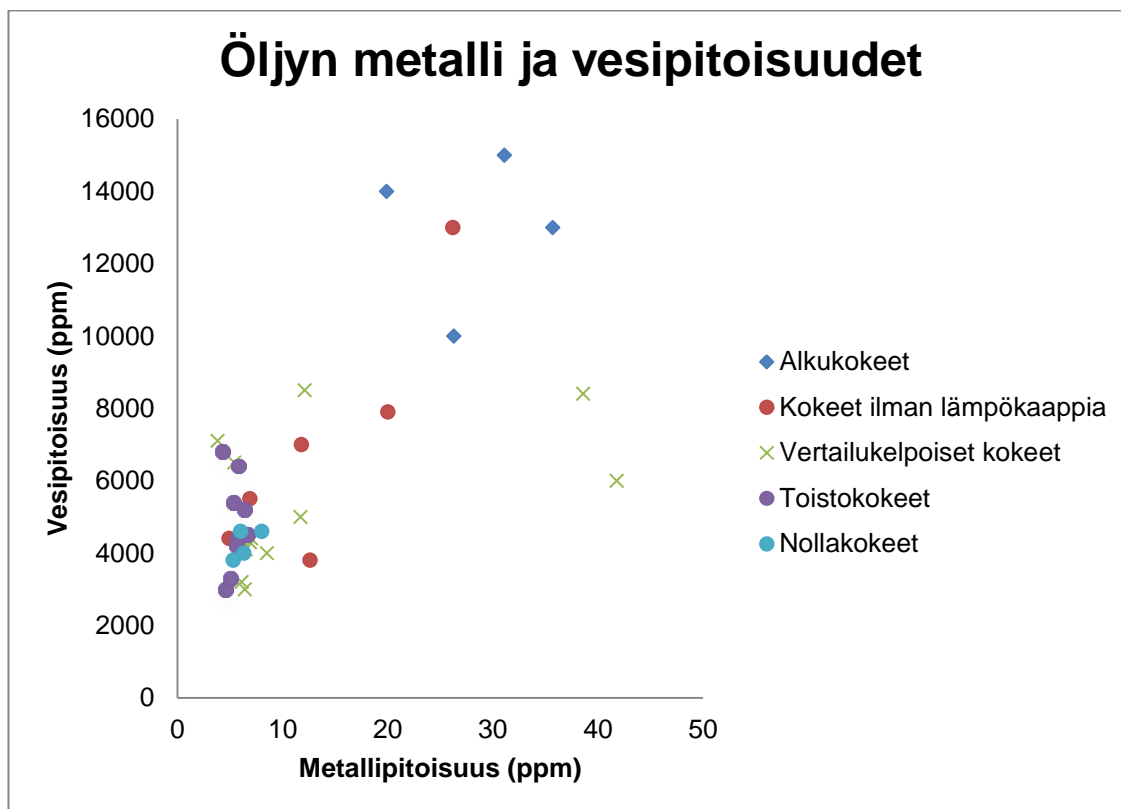
Kun nollakokeiden tuloksia vertaa muiden kokeiden ja etenkin toistokokeiden kanssa, havaitaan, että erot nollakokeiden ja sähköistä erotusta käyttävien kokeiden välillä ovat lähes olemattomia. Selvin ero nollakokeiden ja muiden kokeiden välillä on vesipitoisuuden käyttäytymisellä. Nollakokeissa vesipitoisuus laskee laskeutumisan pidetessä hyvin vähän toisin kuin sähköä saaneissa kokeissa. Tosin tulokset ovat silti samaa luokkaa kuin parhaissa kokeissa.

11.4 Palmuöljy

Suurin osa kokeista tehtiin palmuöljyllä. Palmuöljyn ensimmäisten kokeiden tulokset eivät kuitenkaan ole vertailukelpoisia muiden kokeiden kanssa. Tämä johtuu muutoksista koejärjestelyissä. Vertailukelpoisten kokeiden tuloksista (esitetty taulukossa 5) voidaan todeta, että koevirhe selittää lähes kaikki vaihtelut kokeiden välillä.

Regressiomallin kannalta ongelmaksi muodostuu vertailukelpoisen koesarjan tasapainottomuus, mikä johtuu koesarjan kesken jäämisestä. Regressiomallin voi luoda ennustamalla puuttuvat pisteet muiden pisteiden arvojen pohjalta. Palmuöljyn tapauksessa mittausvirheen aiheuttama epävarmuus on kuitenkin niin suuri, että malli, jossa osa pisteistä on ennustettu, ei anna tuloksia, joihin voisi millään tasolla luottaa. Tästä johtuen palmuöljyn tulosten analysointi pohjautuu pitkälti graafisista esityksistä kerättyyn tietoon. (Montgomery 1991: 245–247.)

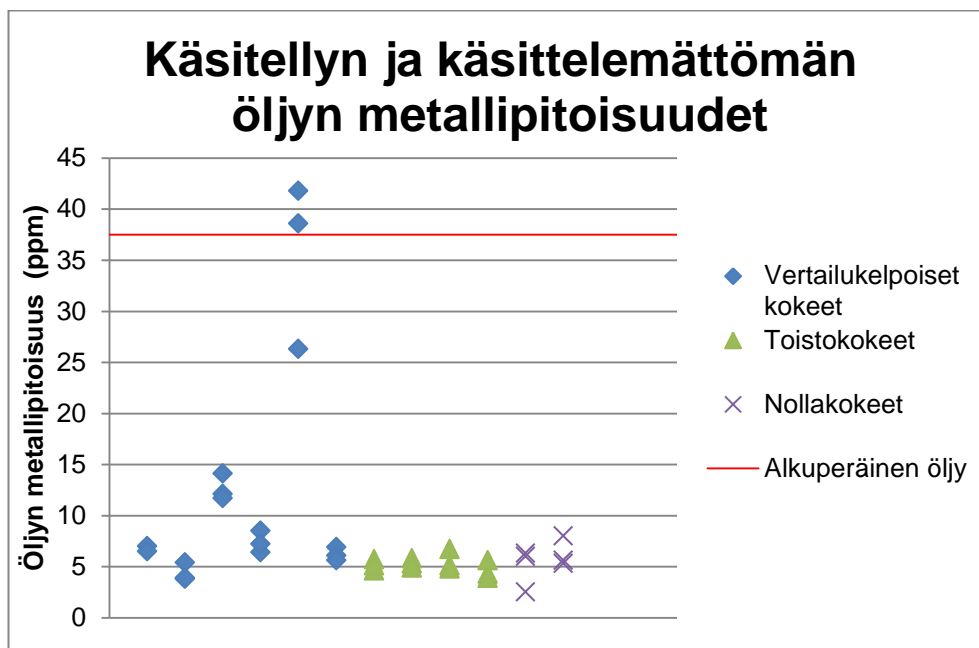
Kuvassa 37 on esitetty öljyn vesipitoisuus verrattuna öljyn kokonaismetallipitoisuuteen. Kuvaajasta on havaittavissa selkeä trendi siihen, että veden poistuessa poistuu myös suurin osa metalleista. Lisäksi voidaan todeta, että suuri osa kokeista kasautuu pienelle alueelle. Kuvassa ei selkeyden vuoksi ole esitetty 60 min laskeutumisen tuloksia, koska niistä lähes kaikki osuvat samaan kasaa toisto- ja nollakokeiden tulosten kanssa.



Kuva 37. Palmuöljyn vesipitoisuus verrattuna metallipitoisuuteen.

Alkuperäisen öljyn vesipitoisuus oli 600 ppm ja metallipitoisuus 37,5 ppm. Vertailukelpoisten kokeiden tuloksissa vesipitoisuus pyörii 3000 ja 9000 ppm välissä. Metallien osalta tulokset ovat paremmat. Kokeiden kokonaismetallipitoisuudet ovat 4 ja 42 ppm välissä ja fosforipitoisuudet 1 ja 6 ppm välissä. Kuvassa 38 on esitetty öljyn metallipitoisuudet verrattuna käsittelemättömän öljyyn.

Tällä hetkellä separoinnilla päästään öljystä riippuen noin 3000 - 4000 ppm vesipitoisuuteen, 1 - 2 ppm metallipitoisuuteen ja noin 5 ppm fosforipitoisuuteen. Kun tarkastellaan vertailukelpoisia kokeita, vesipitoisuudet ovat samaa suuruusluokkaa kuin nykyisessä degumming-prosessissa. Fosforipitoisuuksissa päästään 1 - 2 ppm väliin, joka on selkeästi nykyistä prosessia parempi. Metallien osalta tulokset ovat yksittäisten metallien kohdalla yleensä alle 1 ppm, poikkeuksen aiheuttaa natrium, jonka pitoisuus vaihtelee paljon eri kokeissa. (Turkka 2012b.)



Kuva 38. Öljyn metallipitoisuus ennen käsittelyä ja sen jälkeen.

Vertailukelpoisista kokeista joukosta erottuu 16.5. tehty koe 2, jonka metallipitoisuudet ovat selkeästi korkeampia kuin missään muussa kokeessa. Kaiken lisäksi kokeen metallipitoisuudet ovat suuremmat kuin alkuperäisessä öljyssä. Kyseistä koetta tehtäessä ei havaittu mitään erikoista, mutta näin paljon muista poikkeavat arvot nostavat esiin kontaminaatioepäilyä.

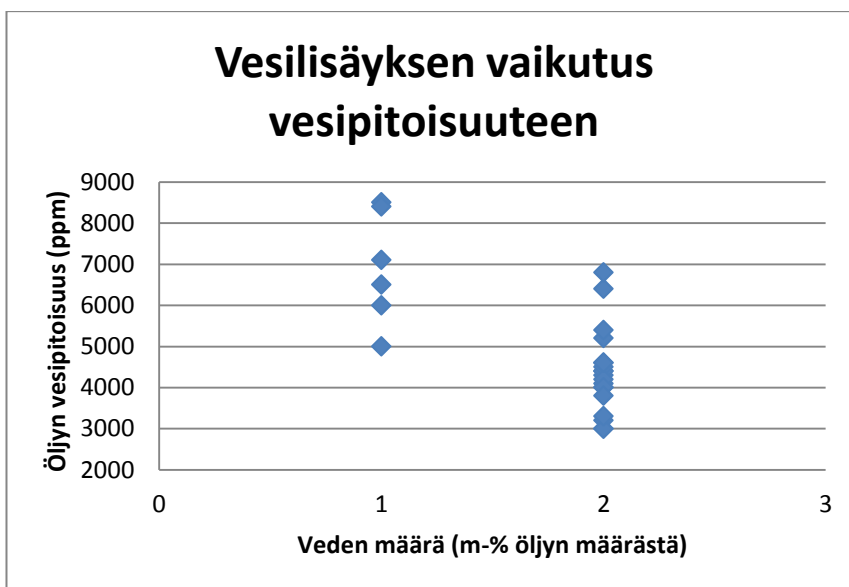
Ensimmäisistä kokeista mitattiin myös typpipitoisuudet, jotka kaikki olivat 9-10 ppm tuntumassa. Todettiin, että typpipitoisuus pysyy likimain vakiona. Tämän jälkeen typpi-analyysejä ei enää tehty.

11.5 Yksittäisten muuttujien vaikutus tuloksiin

Tuloksia on helpoin tulkita tarkkailemalla yksittäisten muuttujien muutosten vaikutuksia tuloksiin. Seuraavaksi käydään läpi vesilisäyksen, sähkökentän ajan, tehon ja käyttäytymisen vaikutusta koetuloksiin. Muuttujien vaikutukset voivat osittain sekoittua keskenään, mutta tarkastelussa on pyritty löytämään selviä vaikutuksia, joissa muuttujien vaikutusten sekoittumisen riski on pieni. Koetuloksiin vaikuttavat myös monet muut asiat, jotka pyrittiin pitämään vakiona.

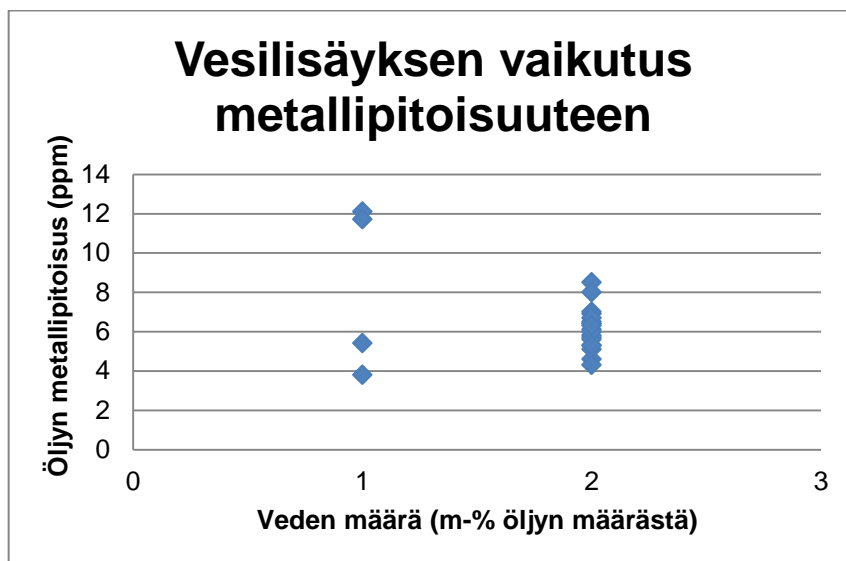
11.5.1 Vesilisäyksen määrä

Vesilisäyksen määrällä on vaikutusta tuloksiin. 1 m-% vesilisäyksellä saadaan keskimäärin huonompia tuloksia kuin 2 m-% vesilisäyksellä. Sama ilmiö on nähtävissä sekä vesi- että metallipitoisuuksien kohdalla. Kuvissa 39 ja 40 on esitetty vesilisäyksen vaikutusta öljyn vesipitoisuuteen ja kokonaismetallipitoisuuteen. Fosforin osalta vaikutus on hyvin samankaltainen kuin kokonaismetallien. Kuvaajissa on esitetty jokaisesta kokeesta vesi- ja metallipitoisuudet 20 ja 40 min laskeutusajan kuluttua.



Kuva 39. Vesilisäyksen vaikutus palmuöljyn vesipitoisuuteen

Metallipitoisuuden osalta on syytä mainita, että selkeästi korkein pitoisuus tulisi 16.5. kokeen 2 tuloksista. Kuvasta 40 tämä piste on selvyiden vuoksi jätetty pois. Kun 16.5. kokeen 2 tulokset jätetään huomioimatta, voidaan sanoa, että vesilisäyksen määrällä ei ole merkittävää vaikutusta metallipitoisuuteen.



Kuva 40. Vesilisäyksen vaikutus palmuöljyn metallipitoisuuteen

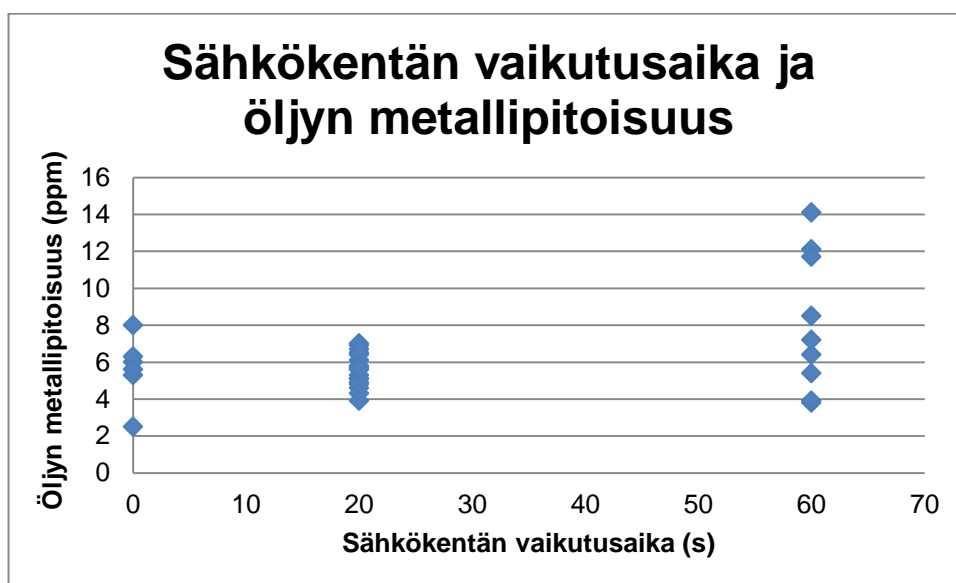
11.5.2 Sähkökentän vaikutusaika

Vertailukelpoisissa kokeissa sähkökentän vaikutusajat olivat 20 ja 60 s. Kuvassa 38 on esitetty sähkökentän vaikutusajat ja vesipitoisuudet. Kuvasta on selkeästi havaittavissa, että sähkökentän vaikutusajalla ei ole suurta merkitystä öljyn vesipitoisuuteen, tosin nollakokeisiin verrattuna sähkökokeiden tuloksissa on enemmän hajontaa eivätkä ne ole merkittävästi parempia. Sähkökokeiden suurempi hajonta on kuitenkin luonnollista, koska niissä muiden muuttujien arvot vaihtelevat.



Kuva 41. Sähkökentän vaikutusajan ja öljyn vesipitoisuuden vertailu.

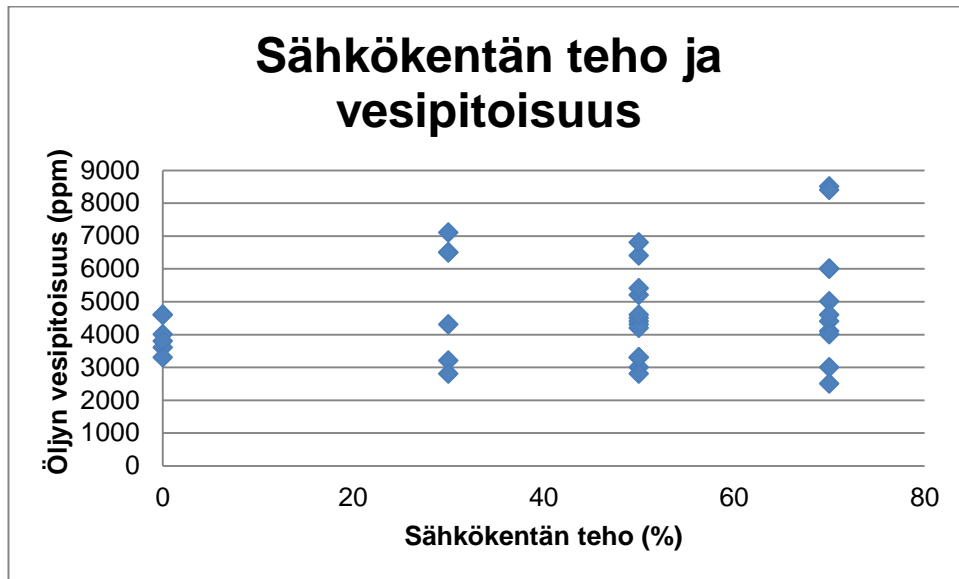
Öljyn metallipitoisuuden tarkastelusta poistettiin 16.5. koe 2. Kuvassa 42 on esitetty sähkökentän vaikutusaika ja öljyn metallipitoisuus. Kuvaajaa katsoessa tulee mielikuva siitä, että 60 s vaikutusaika lisäisi metallipitoisuuden hajontaa merkittävästi. Tässä on kuitenkin syytä ottaa huomioon se, että 60 s kokeissa sähkökentän teho oli kahdessa kokeessa kolmesta 70 %, kun taas 20 s kokeissa 70 % tehoa on käytetty vain yhdessä kokeessa poistetun kokeen lisäksi. Tässä onkin syytä korostaa, että metallipitoisuuden vaihtelu voi hyvin johtua enemmän muista tekijöistä kuin sähkökentän ajasta. Teorias- sa pisaroiden yhdistymisen pitäisi tapahtua sekunnin murto-osissa.



Kuva 42. Sähkökentän vaikutusajan ja öljyn metallipitoisuuden vertailu.

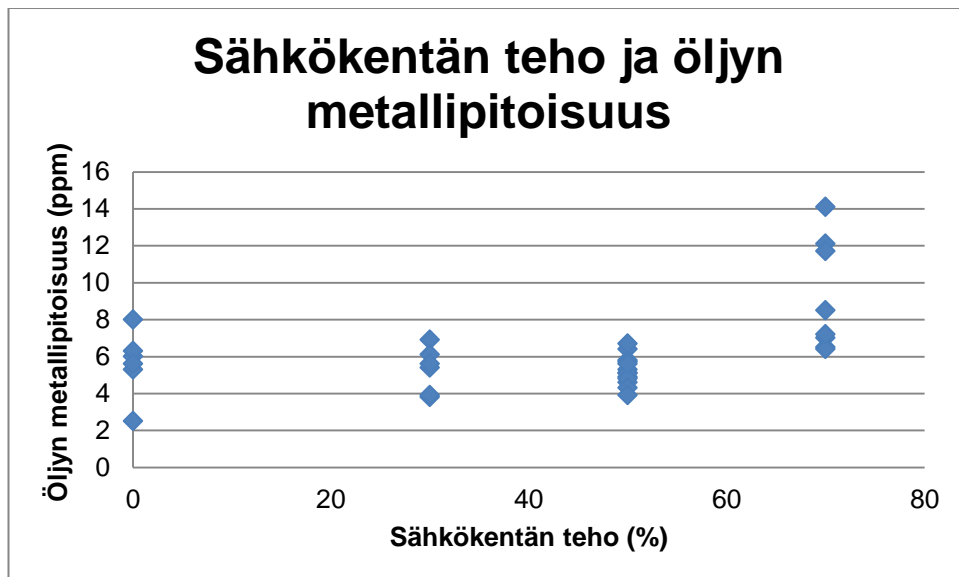
11.5.3 Sähkökentän teho

Sähkökentän tehon osalta puhutaan prosenteista verkkovirran jännitteestä, joka ohjataan muuntajalle. Tässä tarkastelluissa kokeissa tehoina käytettiin 30, 50 ja 70 % verkkovirran jännitteestä. Sähkökentän teholla ei näyttäisi olevan suurta vaikutusta öljyn vesipitoisuuteen. Kuvassa 43 on esitetty sähkökentän teho ja öljyn vesipitoisuus. Kuvasta nähdään, että vesipitoisuus jakautuu kohtalaisen tasaisesti sähkökentän tehosta riippumatta.



Kuva 43. Sähkökentän teho ja vesipitoisuus.

Pienellä sähkökentän teholla ei näyttäisi olevan merkittäviä vaikutuksia metallipitoisuuden ja suuremmalla teholla sähkökentällä näyttäisi olevan metallien erotusta heikentävä vaikutus, kuten kuvasta 44 voidaan nähdä.



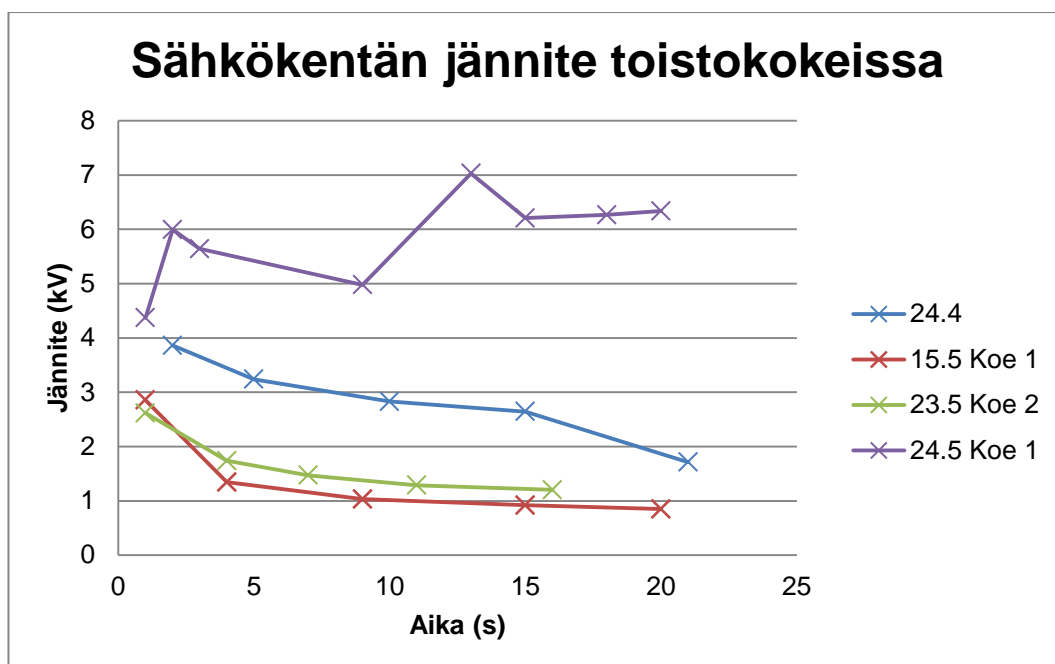
Kuva 44. Suurella sähkökentän teholla öljyn vesipitoisuus oli suurempi.

11.5.4 Sähkökentän voimakkuus

Merkittävä huomio on se, että kokeet, joissa sähkökenttä on ollut voimakas eikä se ole muuttunut kokeen aikana, öljyn fosfori- ja metallipitoisuudet ovat selkeästi korkeampia kuin kokeissa, joissa sähkökenttä on laskenut kokeen aikana. Sähkökentän jännitteen muuttuminen aiheutuu emulsion rakenteen muuttumisesta kokeen aikana. Sähkökentän jännitteen laskiessa emulsio alkaa johtaa sähköä.

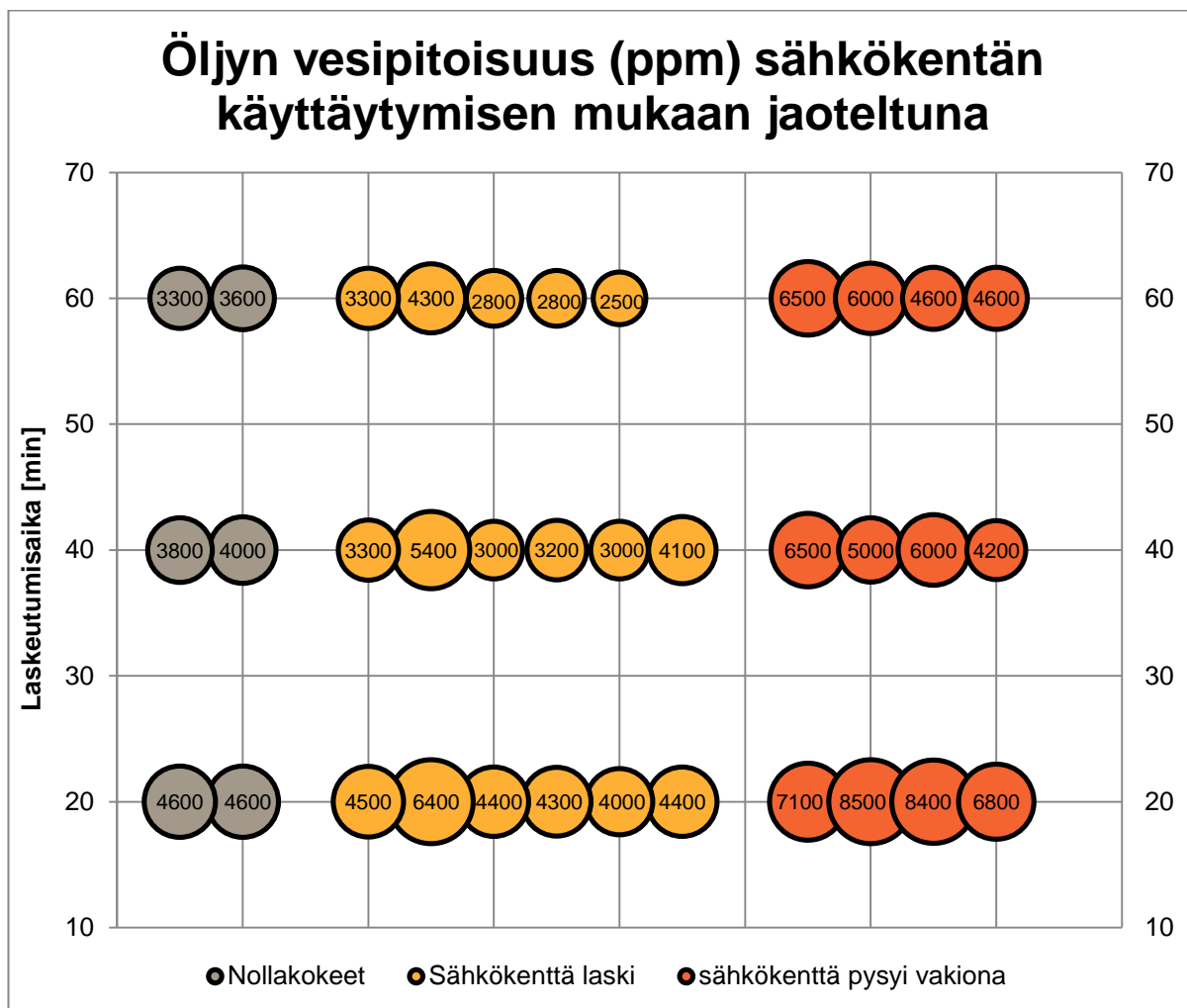
11.5.5 Sähkökentän käyttäytymisen vaikutus

Sähkökentän tehoa tärkeämpi tekijä on emulsioon muodostuneen todellisen sähkökentän voimakkuus. Tässä sähkökentän voimakkuudella tarkoitetaan vaihtovirran jännitteen huippuarvoa. Kokeissa havaittiin, että sähkökenttä käyttäytyy kahdella eri tavalla kokeesta riippuen. Suurimmassa osassa kokeita sähkökentän jännite nousi alussa huippuarvoon, josta se laski suhteellisen tasaisella nopeudella kokeen ajan. Toinen reitti oli sähkökentän jännitteen pysyminen vakiona kokeen aikana. Näistä kahdesta ainoa poikkeava koe oli viimeinen toistokoe, jossa sähkökentän jännite nousi aluksi nopeasti, laski siitä alas ja lopussa nousi taas ylös. Tälle muista kokeista poikkeavalle käyttäytymiselle ei ole mitään varmaa syytä. Mahdollista kuitenkin on, että kokeen öljyn koostumus on ollut erilainen. Tämä saattaa johtua siitä, että kokeessa käytettiin öljyä, joka oli jo sulatettu useaan kertaan. Toistokokeiden sähkökentän käyttäytyminen on esitetty kuvassa 45. Kuva osoittaa sen, että sähkökentän todellista voimakkuutta on hankala etukäteen ennustaa.



Kuva 45. Sähkökentän voimakkuus toistokokeissa.

On selkeästi nähtävissä trendi sille, että sellaisissa kokeissa, joissa sähkökenttä laski kokeen aikana, vesipitoisuus on pienempi kuin kokeissa, jossa sähkökenttä pysyy vakiona. Kuva 46 havainnollistaa vesipitoisuuden ja sähkökentän käyttäytymisen yhteyttä palmuöljykokeissa.



Kuva 46. Sähkökentän käyttäytymisen ja vesipitoisuuden muutos. Kuvaajassa y-akselilla on laskeutumisaika.

Kuvan 46 perusteella voi todeta, että sähkökentän laskiessa käsitellyn öljyn vesipitoisuus on keskimäärin pienempi kuin sähkökentän pysyessä vakiona. Tästä voi vetää johtopäätöksen sille, että sähkökentän pysyessä vakiona emulsiossa ei tapahdu merkittäviä muutoksia, kun taas sähkökentän laskiessa emulsion koostumus muuttuu. Kuitenkin on syytä huomata, että tilastollisessa mielessä sähkökentän käyttäytymisen vaikutus ei ole merkittävä.

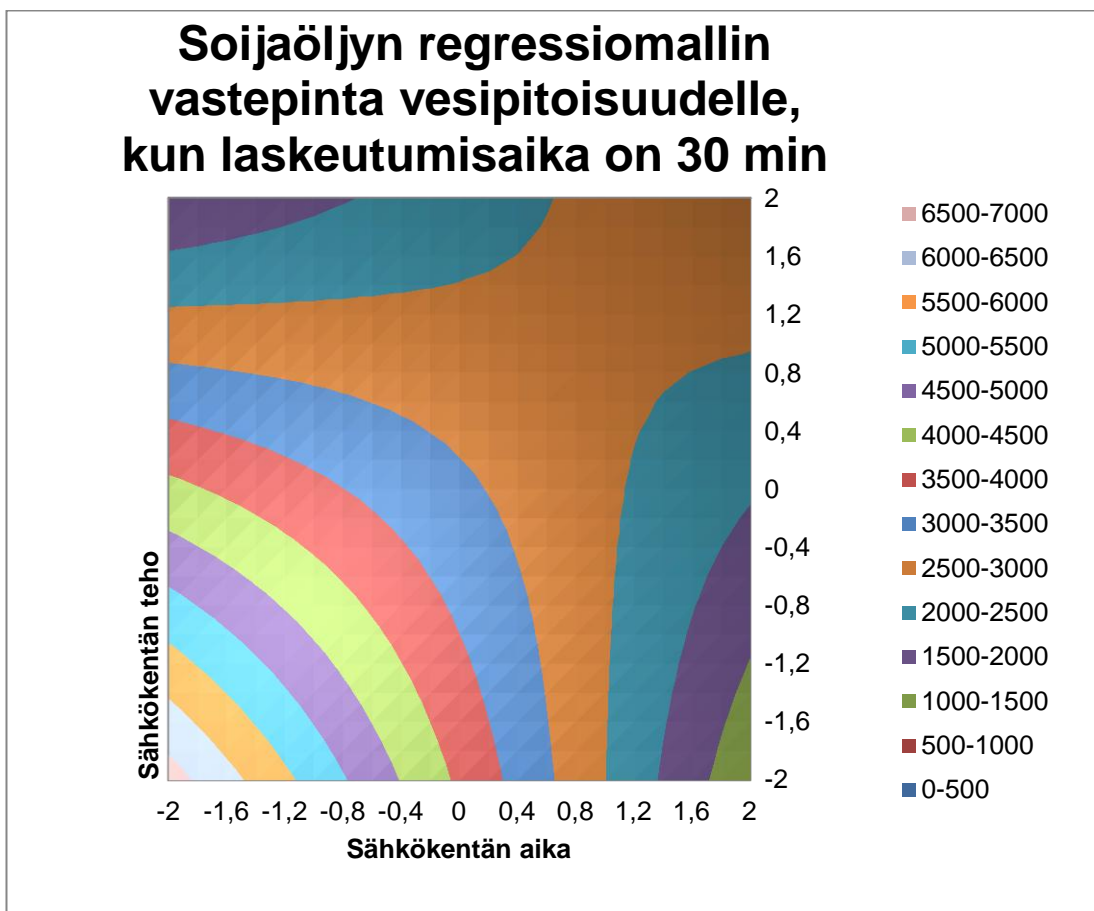
11.6 Soijaöljy

Kuten jo koevirheen kohdalla mainittiin, tulosten erot ovat niin pieniä, että ne selittyvät käytännössä kokonaan pelkällä koevirheellä. Seuraavassa soijaöljyn tuloksia analysoidaan regressiomallin avulla. Regressiomallien tuloksista ei kuitenkaan kannata vetää liian vahvoja johtopäätöksiä, koska koevirheen aiheuttamalla hajonnalla on niin suuri vaikutus.

Tutkittaessa tuloksia regressiomallin avulla havaitaan, että pieni sähkön teho, jolla on pitkä vaikutusaika, parantaa veden erotusta. Fosforin osalta malli ennustaa parasta tulosta, kun sähköä ei käytetä lainkaan ja metallien osalta malli ohjaa suuren tehon ja pienen vaikutusajan suuntaan. Regressiomallit käydään lyhyesti läpi seuraavissa alotsikoissa ja itse mallien parametrit on nähtävillä liitteissä 4–6.

11.6.1 Vesipitoisuus

Kuvassa 47 on esitetty regressiomallista luotu vastepinta laskeutumisaian ollessa 30 minuuttia. Itse regressiomalli on esitetty liitteessä 4. Kuvasta havaitaan, että malli antaa pienimmät vesipitoisuudet, kun sähkökentällä on alhainen teho ja se vaikuttaa pitkän ajan tai kun sähkökentällä on suuri teho, mutta se vaikuttaa vain vähän aikaa. Suurella sähkökentän ajalla ja teholla vesipitoisuudet rupeavat taas nousemaan. Kuvaajassa sähkökentän teho -2 tarkoittaa 20 % ja +2 vastaavasti 60 % verkkovirran jännitteestä. Sähkökentän ajassa -2 tarkoittaa 0 sekuntia ja +2 vastaavasti 90 sekuntia. Onkin syytä korostaa, että malli toimii sitä huonommin, mitä kauemmaksi alkuperäisestä koealueesta mennään ja suuri koevirhe heikentää myös mallin toimivuutta.

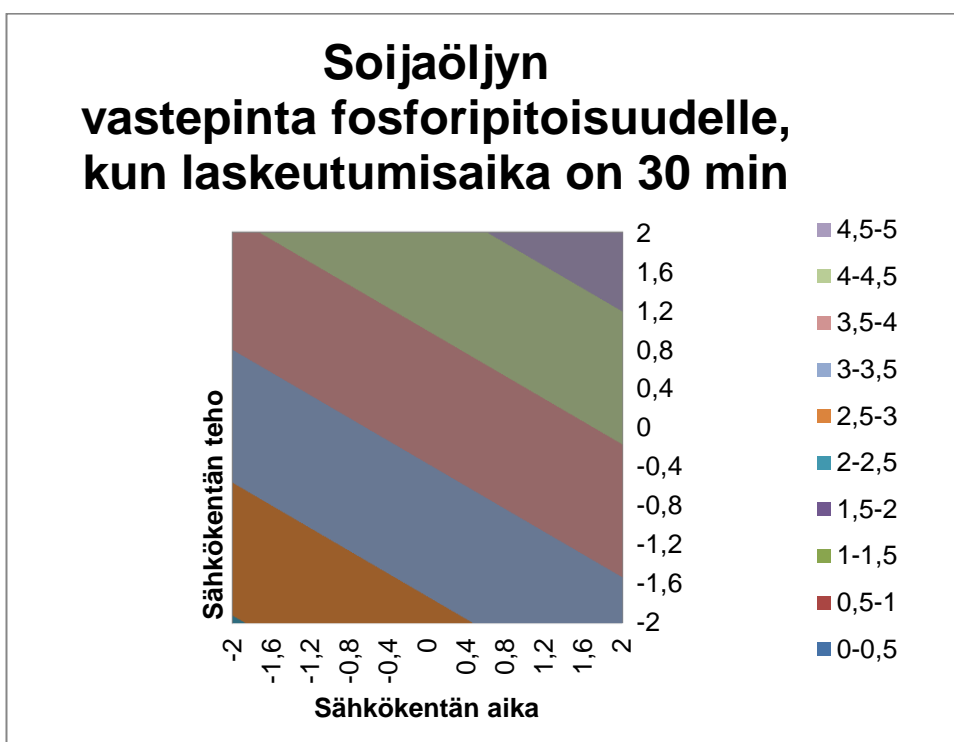


Kuva 47. Vastepinta soijaöljyn vesipitoisuudelle 30 minuutin laskeutumisaajan jälkeen.

Itse regressiomallista todettakoon, että tilastollisesti merkittäviä tekijöitä olivat sähkökentän aika ja teho, laskeutumisaika ja sähkökentän ajan ja tehon yhdysvaikutus. Sähkökentän aika, teho ja laskeutumisaika vaikuttavat vesipitoisuutta vähentävästi, mutta sähkökentän ajan ja tehon yhdysvaikutus lisää vesipitoisuutta. Mallin selitysaste (R Square) on 90,0 % ja keskivirhe (Standard Error) on 340. Kun mallin keskivirhettä vertaa toistokokeiden hajontaan, joka oli 430, ja residuaalien virheisiin, voidaan todeta, että mallin antama virhe on samaa luokkaa koevirheen kanssa ja malli sopii hyvin koe-dataan.

11.6.2 Fosforipitoisuus

Tarkasteltaessa fosforipitoisuutta regressiomallin avulla päädytään tilanteeseen, jossa sähkökentän vaikutusaika ja teho molemmat nostavat fosforipitoisuutta ja laskeutumisaika on ainut fosforipitoisuutta laskeva muuttuja. Mallista luotu vastepinta on esitetty kuvassa 48 ja itse regressiomalli liitteessä 5. Kuvaajassa sähkökentän teho -2 tarkoittaa 20 % ja +2 vastaavasti 60 % verkkovirran jännitteestä. Sähkökentän ajassa -2 tarkoittaa 0 sekuntia ja +2 vastaavasti 90 sekuntia. Tässä yhteydessä malli ennustaa parasta tulosta, kun sähköä ei käytetä ollenkaan.



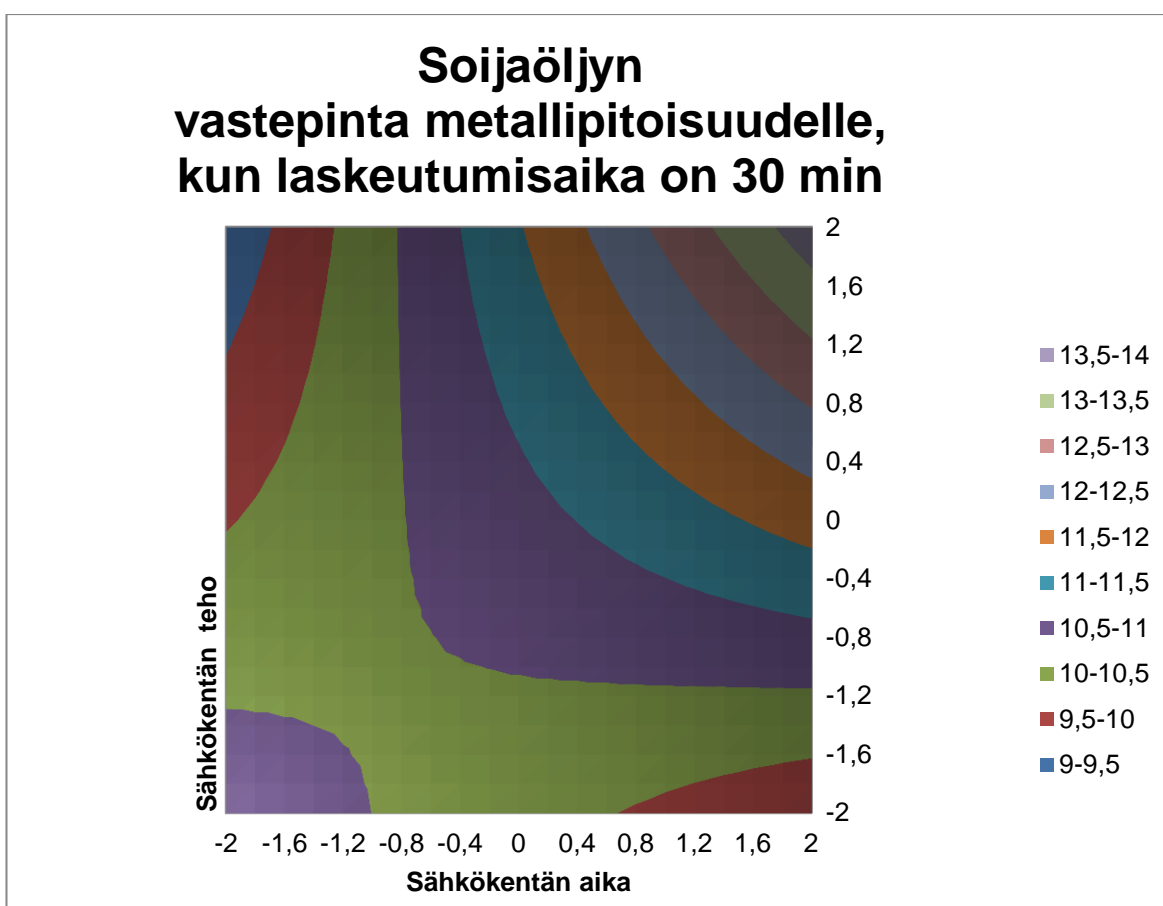
Kuva 48. Vastepinta soijaöljyn fosforipitoisuudelle 30 min laskeutuksen jälkeen.

Mallin selitysaste ja keskivirhe ovat hyvät verrattuna koevirheeseen eikä residuaaleista löydy mitään poikkeavaa. Toistokokeiden hajonta fosforille oli 0,07 ppm ja mallin keskivirhe on 0,11 ppm.

11.6.3 Metallipitoisuus

Metallipitoisuudelle regressiomalli (liite 6) ennustaa samankaltaista käyttäytymistä kuin fosforille, tosin nyt löytyy myös merkittäviä yhdysvaikutuksia. Metallipitoisuutta alentavia tekijöitä ovat mallin mukaan laskeutusaika ja sähkökentän tehon ja laskeutusajan yhdysvaikutus. Metallipitoisuutta lisääviä tekijöitä ovat taas sähkökentän aika ja teho sekä sähkökentän ajan ja tehon yhdysvaikutus.

Vastepinta 30 min laskeutumisen kohdalla on esitetty kuvassa 49. Tällä laskeutumisajalla malli ehdottaa parasta tulosta suurella sähkökentän teholla, joka vaikuttaa lyhyen ajan, tai pienellä sähkökentän teholla ja pitkällä vaikutusajalla. Malli ennustaa samansuuntaista käyttäytymistä 20 ja 60 min laskeutumisajojen välillä.



Kuva 49. Vastepinta soijaöljyn metallipitoisuudelle 30 minuutin laskeutumisajan jälkeen.

Metallipitoisuutta ennustavan mallin selitysaste on huomattavasti parempi vesi- ja fosforipitoisuuksien malleihin verrattuna. Muuten mallin arvot ovat hyvin samantyylliset, mallin virhe on koevirheen luokkaa ja residuaalit ovat normaalisti jakautuneet.

11.7 Rypsiöljy

Rypsiöljyllä tehtiin vain yksi koe, jonka tavoitteena oli tutkia, miten ilmiö toimii, kun öljyssä on enemmän fosforia. Rypsiöljyn fosforipitoisuus oli ennen koetta 250 ppm. Koe suoritettiin samoilla arvoilla kuin soijaöljyllä tehdyt kokeet. Kokeessa öljyyn muodostui erittäin suuri määrä gumseja, jotka laskeutuivat hyvin hitaasti. Kuvassa 50 on esitetty laskeutuminen eri ajanhetkillä. Itse öljystä poistui suuri määrä fosforia, mutta laskeutumis aika ja gums-kerroksen määrä olivat niin suuria, että sähkökenttää ja laskeutusta ei voi yksinään pitää järkevänä vaihtoehtona. Rypsiöljystä näytteet otettiin samalla tavalla kuin muista öljyistä eli laskeutumisasian puolivälistä. Rypsiöljyn osalla tämä tarkoittaa sitä, että 20, 40 ja 60 min näytteet on otettu kellertävästä gums-kerroksesta. 160 minuutin näyte otettiin pinnalta hyvin erottuneesta öljystä.



Kuva 50. Kuvasarjassa on esitetty rypsiöljyn laskeutuminen 15, 30, 60 ja 160 min sähkökäsittelyn jälkeen.

12 Jatkotutkimukset

Koetuloksista ei voi yksikäsitteisesti sanoa, toimiiko sähköinen erotus kasviöljyjen emulsion hajotuksessa. Voidaan kuitenkin todeta, että kokeissa käytetty emulsio ei hajoa merkittävästi paremmin sähköisellä erotuksella kuin pelkällä laskeutuksella. Tämä herättää kuitenkin kysymyksiä siitä, oliko kokeissa käytetty emulsio riittävän voimakas. Varmoja voidaan olla siitä, että sähkökenttä muutti emulsion rakennetta jotenkin. Tämä päätelmä perustuu sähkökentän voimakkuuden muuttumiseen kokeiden aikana. Muutos ei kuitenkaan merkittävästi parantanut emulsion hajoamista.

Suurin kysymys onkin, mitä sähkökentällä saadaan aikaan, kun käsitellään emulsioita, jotka eivät hajoa itsestään pelkän laskeutuksen avulla. Olisikin syytä verrata muodostetun emulsion hajoamista elektrostaattisella erotuksella aina pelkkään laskeutukseen. Parasta olisikin käsitellä öljyä aina kahdelle rinnakkaiselle kokeelle kerrallaan, jotta sähköisen erotuksen ja nollakokeen tulokset olisivat mahdollisimman hyvin vertailukelpoisia eikä koevirheen vaikutus olisi niin suuri.

Mahdollisissa jatkokokeissa tärkeitä huomioitavia asioita ovat raaka-aineen vaihtelun minimointi, näytteenottopisteiden ja -aikojen vakiointi sekä emulsion voimakkuuden vahvistaminen ja pisarakoon selvittäminen. Elektrodiin poistaminen sähköisen käsittelyn jälkeen voi heikentää laskeutumisen tuloksia. Jatkossa tämä voidaan minimoida rakentamalla pystysuorat elektrodit, joita ei välttämättä tarvitse poistaa öljystä.

Selvittämättä jäi myös, kuinka hyvin öljy puhdistuu, jos sitä käsitellään useammin kuin kerran sähköisellä erotuksella. Tällä voisi selvittää, kuinka suuri osa öljyn jäävästä fosforista on vielä vesiliukoista ja siten poistettavissa degumming-prosessin avulla. Myös suuremman vesilisäyksen vaikutus puhdistustulokseen olisi hyvä selvittää. Lisäksi on syytä ottaa huomioon, että kokeissa syntynyt gums-kerros ei ole tiivis. Tällaisenaan poistettuna gums-kerroksen mukana poistuu liian paljon öljyä hävikkiin. Tutkimatta jäi myös se, kuinka öljyä sisältävä gums-kerros käyttäytyy, jos sitä puhdistettaisiin elektrostaattisesti. Tämä työ tarjoaa pohjan lisätutkimuksille sähkökentän vaikutuksesta kasviöljyjen esikäsitelyssä muodostetun emulsion hajotukseen.

13 Yhteenveto

Tässä insinööriyössä on tutkittu vesi-öljyssä emulsion elektrostaattista hajotusta. Työssä keskityttiin palmu- ja soijaöljyjen emulsioiden tutkimiseen. Työhön kuuluu teoriaa ja kokeellinen osio. Teoriaosassa tutkittiin kasviöljyjen koostumusta ja epäpuhtauksia, elektrostaattisen erotuksen toimintaa raakaöljyn käsittelyssä sekä emulsioiden ominaisuuksia. Kokeellisessa osassa kuvataan Metropolia Ammattikorkeakoulun Myyrmäen yksikön prosessitekniikan laboratorioon rakennettu koelaitteisto ja selvitetään sillä suoritettujen kokeiden toteutusta ja tuloksia. Koetuloksista kerättyjen havaintojen avulla tämä työ luo pohjan tarkemmalle elektrostaattisen erotuksen tutkimukselle.

Suoritettujen kokeiden perusteella ei voida vetää suoraa johtopäätöstä elektrostaattisen erotuksen toimivuudelle parempana emulsion rikkojana kuin pelkkä laskeutus. Kuitenkin selvää on, että sähkökenttä saa aikaan muutoksia emulsion koostumuksessa. Tulokset herättävätkin lisää kysymyksiä sähkökentän käyttäytymisestä. Kokeita olisikin helppo jatkaa vielä kokeilemalla emulsion voimakkuuden ja lisätyn veden määrän vaikutus puhdistukseen.

Suurin kysymys on se, kuinka sähkökenttä käyttäytyy sellaisen emulsion kanssa, joka ei hajoa itsekseen pelkällä laskeutuksella. Kokeissa muodostettu emulsio osoittautui niin heikoksi, että se hajosi yhtä hyvin pelkällä laskeutuksella kuin elektrostaattisella erotuksella. Lisäksi koetuloksissa esiintyi tulosten hajontaan nähden suurta koevirhettä, joka aiheuttaa sen, etteivät sähkökentän vaikutukset ole tilastollisesti merkittäviä.

Koesarjassa parhaat tulokset elektrostaattista erotusta käyttäen olivat palmuöljylle 2800 ppm vettä ja 1,6 ppm fosforia. Vastaavasti palmuöljyn sähköttömistä kokeissa paras tulos oli 3600 ppm vettä ja 1,0 ppm fosforia. Soijaöljyn tapauksessa parhaat tulokset elektrostaattisella erotuksella olivat 1800 ppm vettä ja 3,6 ppm fosforia ja sähköttömässä kokeessa 2600 ppm vettä ja 4,3 ppm fosforia. Verrattuna alkuperäiseen öljyyn vesipitoisuudet ovat suuria, mutta metalli ja fosforipitoisuudet ovat selkeästi pienempiä. Alkuperäisten öljyjen pitoisuudet olivat: palmuöljyllä 15,6 ppm fosforia ja 600 ppm vettä, soijaöljyllä 20 ppm fosforia ja 900 ppm vettä.

Verrattaessa kokeissa saatuja tuloksia nykyisestä degumming-prosessista saataviin tuloksiin voidaan todeta, että vesipitoisuuden osalta päästään yhtä hyviin tuloksiin kuin nykyisessä prosessissa. Fosforin osalta koelaitteistolla saadut tulokset ovat parempia kuin nykyisessä prosessissa. Muiden metallien osalta tulokset ovat samankaltaisia. Poikkeuksena tästä on natrium, jonka pitoisuus koelaitteistolla heitteli muita metalleja enemmän.

Mahdollisissa jatkokokeissa tulisi kiinnittää erityistä huomiota raaka-aineen vaihtelun huomiointiin, vahvemman emulsion muodostamiseen ja sen vahvuuden mittaamiseen, näytteenoton vakiointiin sekä näytteiden nopeaan analysointiin mahdollisimman pian kokeen suorittamisen jälkeen.

Lähteet

Abdel-Aal, H. K., Aggour, Mohamed & Fahim, M.A. 2003. Petroleum and Gas Field Processing. New York: Marcel Dekker, Inc.

Andrade-Garda, Jose Manuel. 2009. Basic Chemometric Techniques in Atomic Spectroscopy. Cambridge: RSC Publishing.

Atomic Spectroscopy: A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System. Verkkodokumentti. Perkin Elmer. <<http://www.scribd.com/doc/10514028/ATOMIC-Spectroscopy-a-Guide-to-Selecting-the-Appropriate-Technique-and-System>> Updated 16 January 2009. Luettu 26.6.2012.

Becher, Paul editor. 1985. Encyclopedia of Emulsion Technology, Volume 2, Applications. New York: Marcel Dekker, Inc.

Becher, Paul editor. 1988. Encyclopedia of Emulsion Technology, Volume 3, Basic theory, Measurement, Applications. New York: Marcel Dekker, Inc.

Box, George E. P., Hunter, J. Stuart & Hunter, William G. 2005. Statistics for experimenters. 2nd edition. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd.

Carr, Roy A. 1978. Refining and Degumming Systems for Edible Fats and Oils. Journal of the American Oil Chemists Society. 25.2.2011. Verkkodokumentti. <<http://www.scribd.com/doc/49538730/refining-and-degumming-for-oil>> Luettu 10.9.2012.

Cheryan, Munir. 1998. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. 2nd edition. USA: CRC Press.

De Almeida, Silvio, Belchior, Carlos, Nascimento, Marcos, Vieirab, Leonardo & Fleury, Guilherme. 2002. Performance of a diesel generator fuelled with palm oil. Verkkodokumentti. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236102001552>> Luettu 20.6.2012.

Dijkstra, Albert J. Degumming – Introduction. 2011. Verkkodokumentti. <<http://lipidlibrary.aocs.org/processing/degum-intro/index.htm>> Updated 20 February 2011. Luettu 15.6.2012.

Drapcho, Caye M., Nghiem Phu, Nhuan & Walker, Terry H. 2008. Biofuels Engineering Process Technology. USA: The McGraw-Hill Companies, Inc.

Freedman, Roger, A, Young, Hugh D. 2008. University Physics with Modern Physics. 12th edition. San Francisco: Pearson Education, Inc.

Hajontaluvut – keskihajonta ja varianssi. 2012. Verkkodokumentti. Tilastokeskus. <<http://www.stat.fi/tup/verkkokoulu/data/tt/02/10/index.html>> Luettu 15.6.2012.

Heino, Jyrki & Vuento, Matti. Solubiologia. 2004. 2. painos. Porvoo: WS Bookwell Oy.

Hui, Y. H. editor. 1996. Bailey's industrial oil and fat products, volume 2, edible oil and fat products: Oil and Oil Seeds. 5th edition. USA: John Wiley & Sons, Inc.

Hydranal®-Manual, Eugen Scholz Reagents for Karl Fischer Titration. 2010. Seelze: Sigma-Aldrich.

ICP Analysis. 2012. Verkkodokumentti. SII NanoTechnology Inc. <http://www.siint.com/en/products/icp/tec_descriptions/descriptions1_e.html> Luettu 26.6.2012.

Kao, Kwan Chi. 2004. Dielectric Phenomena in Solids. San Diego: Elsevier, Inc.

Karvo, Anna. 2011. Metallit öljyä, kasvi- tai eläinrasvoja sekä polttoaineita sisältävistä näytteistä plasmaemissiospektrometrillä (ICP-OES). Menetelmäohje. Neste Oil.

Keskinen, Kari, Nysten, Anja, Solantie J. 2006. Suolanpoiston käyttökäsikirja. Operointiohje. Neste Oil.

Keskinen Tiina. 2012. Neste Oil. Sähköpostiviesti Mirjam Räsäselle 28.9.2012.

Majorin, Amelie. 2011. Insinööriytyö. Sähköiset menetelmät teknisten rasvojen puhdistukseen. Metropolia Ammattikorkeakoulu.

Melting Point of Oils. 2012. Verkkodokumentti. <http://www.engineeringtoolbox.com/oil-melting-points-d_1088.html> Luettu 20.8.2012.

Metrohm 831 KF Coulometer, Instructions for Use. 2010. Switzerland: Metrohm Ltd.

Montgomery, Douglas C. 1991. Design and analysis of experiments. 3rd edition. Singapore: John Wiley & Sons, Inc.

Narasimha, Balasubramanian. 1996. The Normal Distribution. <<http://www-stat.stanford.edu/~naras/jsm/NormalDensity/NormalDensity.html>> Updated 22 July 1996. Luettu 15.6.2012.

Ojanen, Reijo. 2012. Kontekstuaalisen oppimisen hyödyntäminen rasvojen kemian opetuksessa: Lähtökohtana nuorten ravitsemuskasvatus. Pro-gradu tutkielma. Jyväskylän yliopisto, kemian laitos. Verkkodokumentti. <<https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/37839/URN:NBN:fi:jyu-201205151660.pdf?sequence=1>> Luettu 15.8.2012.

Pandey, Ashok editor. 2009. Handbook of Plant-Based Biofuels. USA: CRC Press, Taylor and Francis Group.

Peña, Alejandro. 2003. Dynamic aspects of emulsion stability. Verkkodokumentti. <<http://scholarship.rice.edu/bitstream/handle/1911/18680/3122521.PDF?sequence=1>> Luettu 15.8.2012.

Phospholipids. 2006. Biosynth. Verkkodokumentti. <<http://www.biosynth.com/media/verschiedene/glycerophospholipids.gif>> Updated 3 April 2006. Luettu 21.6.2012.

Pooled Standard Deviation. 2012. Verkkodokumentti. <http://astarmathsandphysics.com/a_level_maths_notes/S3/a_level_maths_notes_s3_pooled_standard_deviation.html> Luettu 15.8.2012.

Thomas, Robert. 2008. Practical Guide to ICP-MS – A Tutorial For Beginners. 2nd edition. USA: CRC Press, Taylor and Francis Group.

Turkka, Jyri. 2012a. Process Design Engineer, Neste Jacobs. Kilpilahti. Keskustelu 21.2.2012.

Turkka, Jyri. 2012b. Process Design Engineer, Neste Jacobs. Sähköpostiviesti Juha Tuusalle 28.9.2012.

Sharma, M. K. & Shah, D. O. 1985. American Chemical Society. Verkkodokumentti. <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-1985-0272.ch001>> Luettu 15.8.2012.

Soetaert, Wim & Vandamme, Erick J. editors. 2009. Biofuels. Iso-Britannia: John Wiley & Sons, Ltd.

Solantie, Juha, Steering Manager & Turkka Jyri, Process Design Engineer. 2012. Neste Oil & Neste Jacobs. Vantaa. Aloituspalaveri. 19.1.2012.

Structural Biochemistry/Lipids/Fatty Acids. Wikibooks. Verkkodokumentti. <http://en.wikibooks.org/wiki/Structural_Biochemistry/Lipids/Fatty_Acids> Updated 7 May 2012. Luettu 15.8.2012.

Söderlund, Anne. 2011. Kokonaistyyppi öljytuotteista. Menetelmäohje. Neste Oil.

Ulaby, Fawwaz T. 2001. Fundamentals of Applied Electromagnetics. New Jersey: Prentice Hall, Inc.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2003. Vol. 11, Emulsions. 6th Edition. Weinheim: Wiley-WCH.

Vesipitoisuus öljytuotteista. 2011. Menetelmäohje. Neste Oil.

Ympäristölupapäätös. 2008. Verkkodokumentti. Länsi-Suomen ympäristölupavirasto. <<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=95639&lan=sv>> 9.12.2008. Luettu 16.8.2012.

Zufarov, Oybek, Schmidt, Stefan, Sekretár, Stanislav. 2008. Degumming of Rapeseed and Sunflower Oils. Slovak University of Technology in Bratislava . Verkkodokumentti. <http://www.acs.chtf.stuba.sk/papers/acs_0028.pdf> Luettu 15.6.2012.

Palmuöljyn tulokset

Palmuöljy	14.5.		15.5. Koe 2		16.5. Koe 1		16.5. Koe 2		23.5. Koe 1	
	90-50-70	90-50-60	90-50-60	90-50-60	90-50-60	90-50-60	90-50-60	90-50-60	90-50-60	90-50-60
Lämpötilat karkeasti	90	90	90	88	88	89	89	89	89	89
Öljyn alkulämpötila (°C)										
Öljyn massa (kg)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Hapon massa (g (50 m-% happo))	2,38	2,38	2,38	2,39	2,39	2,38	2,39	2,38	2,38	2,38
Hapon määrä (m-% öljyn määrästä)	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %
Hapon sekoitus aika (s)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Hapon viipymän lämpötila (°C)	90-94	91-93	91-93	88-93	88-93	88-93	88-93	88-93	88-93	88-93
Hapon viipymän kesto (min)	17	15	17	16	16	18	18	16	16	16
Jäähdytys lämpötila (°C)	50	47	47	47	47	49	49	48	48	48
Happo ja emälsisäyksen välinen aika (min)	28	29	29	26	29	25	29	25	25	25
Lisätyn veden massa (g)	17,07	17,1	17,1	33,95	17,5	34	17,5	34	34	34
Veden määrä (m-% öljyn määrästä)	1,0 %	1,0 %	1,0 %	2,0 %	1,0 %	2,0 %	1,0 %	2,0 %	2,0 %	2,0 %
Lipeän massa (g (20 m-% lipeä))	2,99	3,06	3,06	3,02	3,02	3	3,02	3	3	3
Lipeän määrä (m-% öljyn määrästä)	0,035 %	0,036 %	0,036 %	0,036 %	0,036 %	0,035 %	0,036 %	0,035 %	0,035 %	0,035 %
Lämpötila emulsion muodostuksen aikana (°C)	50-57	49-54	49-54	48-53	48-53	48-52	49-54	48-52	48-52	48-52
Viipymän kesto (min)	69	71	71	63	67	67	67	67	67	67
Loppulämitys/lämpötila (°C)	57-48	54-48	54-48	53-50	54-50	52-50	54-50	52-50	52-50	52-50
Emulsion muodostuksen ja sähkönsäilyksen välinen aika (min)	65	62	62	63	67	63	67	63	63	63
Sähkökentän aika (s)	60	60	60	60	75	77	75	77	77	77
Sähkökentän teho (%)	30	70	70	70	70	30	70	30	30	30
Sähkökentän voimakkuus (kV)	3,9	9,0-8,8	9,0-8,8	3,1-1,7	9,1	3,0-1,7	9,1	3,0-1,7	3,0-1,7	3,0-1,7
Sähkökentän ja näytteenoton välinen aika (min)	20	40	40	20	40	20	40	20	40	60
Lasketun lämpökaapissa	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä
ÖLJY										
typpi N (ppm)										
kalsium Ca (ppm)	0,3	0,3	1,7	1,4	1,7	1	0,9	4	4,3	2,8
rauta Fe (ppm)	<0,3	1,7 <0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	<0,3	1,3	1,4	0,8
magnesium Mg (ppm)	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,3	<0,3	<0,3	0,8	0,9	0,5
natrium Na (ppm)	1,9	1,8	6,3	6,7	7,8	4,9	3,6	25,4	27,7	17
pii Si (ppm)	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,4	<0,3	<0,3	0,7	1,1	0,7
fosfori P (ppm)	1,6	1,6	3,7	3,3	3,5	2,3	1,9	6,4	6,4	4,5
Kokonaismetallit (ppm)	3,8	5,4	12,1	11,7	14,1	8,5	6,4	38,6	41,8	26,3
Öljyn vesipitoisuus (ppm)	7100	6500	8500	5000	6000	4000	3000	8400	6000	4600
typpi N (ppm)										
kalsium Ca (ppm)										
rauta Fe (ppm)										
magnesium Mg (ppm)										
natrium Na (ppm)										
pii Si (ppm)										
fosfori P (ppm)										
Gumsin vesipitoisuus (ppm)										
Gumsin vesipitoisuus (ppm)										

15.5. Koe 2: Pysyi lähes vakiona.

16.5. Koe 1: Tippui parissa sekunnissa ja jäi sitten paikalleen.

16.5. Koe 2: Jämiite pysyi vakiona.

23.5. Koe 1: Nousi alussa maksimiin, josta tasainen lasku

Painuoliivi	Alkuperäinen	14.3.	14.3.	15.3.	20.3.	22.3.	23.3.	27.3.	28.3.	30.3.	30.3.	12.4.	13.4.	7.5.
Lämpötilat tarkasti														
Öljyn alkulämpötila (°C)	60	55	81	90-50-90	90-50-90	83	52	48	49	50	54	90	49	90
Öljyn massa (kg)	2,02	2,02	1,77	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,72	1,71	1,7
Hapon massa (g (50 m-% happo))	-	-	2,5616	2,52	1,234	1,234	1,2	1,198	1,19	2,39	2,52	2,39	1,996	2,37
Hapon määrä (m-% öljyn määrästä)	-	-	0,072%	0,074%	0,036%	0,035%	0,035%	0,035%	0,035%	0,070%	0,074%	0,069%	0,068%	0,070%
Hapon sekoitus aika (s)	-	-	30	30	30	30	120	120	120	120	120	120	120	120
Hapon viipymän lämpötila (°C)	-	-	90	90	90	61-51	54-50	54-50	56-53	56-50	54-58	95-91	52-51	90-93
Hapon viipymän kesto (min)	-	-	15	15	15	16	16	16	15	15	15	15	19	17
Jäähdytys lämpötila (°C)	-	-	50	48	55	51	51	50	50	50	50	50	50	44
Happo ja emäksisäyksen välinen aika (min)	-	-	24	22	18	18	19	19	15	17	17	29	19	28
Lisätyn veden massa (g)	40,5	120	35,455	35,2	34,06	34,06	34,05	34,1	34	34,1	34,1	34	34,3	34
Veden määrä (m-% öljyn määrästä)	2,00%	5,94%	2,00%	2,07%	2,00%	2,00%	2,00%	2,01%	2,00%	2,01%	1,99%	1,98%	2,01%	2,00%
Liipään massa (g (20 m-% liipää))	-	-	3,1472	3,138	1,523	1,5	1,48	1,48	1,53	3	2,99	3,05	1,48	2,99
Liipään määrä (m-% öljyn määrästä)	-	-	0,036%	0,037%	0,018%	0,018%	0,018%	0,017%	0,018%	0,035%	0,035%	0,035%	0,017%	0,035%
Lämpötila emulsion muodostuksen aikana (°C)	53-58	55-62	44-46	43-44	55-49	52-61	50-54	50-54	51-56	50-55	50-54	45-48	50-54	44-51
Viipymän kesto (min)	30	-	60	60	60	65	65	80	65	65	66	60	87	60
Viipymän lämpötila (°C)	50-60	-	50	41-59	45-60	54-48	52-48	52-48	56-50	55-49	55-49	45-48	45-48	51-50
Loppuärinnitys lämpötila (°C)	60	60	88	88	88	88	31-35	74	58	60	61	70	73	67
hulston muodostuksen ja sähköön välinen aika (min)	-	-	88	88	85	72	72	105	73	87	69	78	129	68
Sähkökentän aika (s)	3,2-10,6	2,4-6	10	10; 6; 15	10; 10; 10; 10	10; 30; 15; 15; 15	20	20	20	20	20	60	20	20
Sähkökentän teho (%)	100	100	100	80; 50; 25	25; 50; 37,5; 30	30; 30; 50; 75; 100	50	50	50	50	75	50	50	70
Sähkökentän voimakkuus (kV)	12,1	2,4	12,2	10,1; 6,2; 3,1	3,3; 6,3; 4,7; 3,8	3,8; 3,3; 6,4; 9,4; 11,5	2,4	2,4	6,4	5,5 - 3,9	7,3 - 9,4	3,5 - 0,6	6,1	1,7-0,7
Sähkökentän ja näytteenoton välinen aika (min)	-	-	40	40	22	40	22	22	32	25	23	33	24	20
Leakautuminen lämpökäypissä	ei	ei	ei	ei	ei	ei	ei	ei	ei	ei	ei	ei	ei	kyllä
ÖLJY														
typpi N (ppm)	10	9,2	11	9,3	9,8	9	9	10	8,3	8,8	9,1	8,8	1,9	0,8
kalsium Ca (ppm)	14,5	12,5	2,5	3	7,2	4	4	4,1	1,6	1,6	2,1	0,6	1,9	0,8
rauta Fe (ppm)	3,3	3,4	1,2	1,5	1,6	1,6	1,6	0,6	0,4	0,7	1,1	0,3	0,8	<0,3
magnesium Mg (ppm)	3,4	1,5	0,6	0,7	0,9	0,7	0,7	0,4	<0,3	0,4	0,5	<0,3	0,3	<0,3
natrium Na (ppm)	<1,0	<0,5	20,6	23,9	8,4	7,8	7,8	2,9	2,7	13,9	17,7	2	4	4,6
pii Si (ppm)	0,7	2,5	0,9	1,1	0,6	0,6	0,6	0,4	<0,3	0,4	0,6	<0,3	0,5	<0,3
fosfori P (ppm)	15,6	10,9	5,3	5,5	7,6	5,2	5,2	4,2	2,2	3	4,2	2	4,3	1,7
Kokonaismetalli (ppm)	37,5	30,8	31,1	35,7	26,3	19,9	19,9	12,6	6,9	20	26,2	4,9	11,8	7
Öljyn vesipitoisuus (ppm)	600	18000	15000	13000	10000	14000	3800	3600	5500	7900	13000	4400	7000	4400
GUMS														
typpi N (ppm)							11	10	9,6	10	12	10	--	
kalsium Ca (ppm)						10,8	10,8	16,7	11,4	9,8	5,2	9,5		
rauta Fe (ppm)						6,7	6,7	4,4	7,2	4	6,3			
magnesium Mg (ppm)						1,5	1,5	2,4	1,7	2,2	1,2	1,9		
natrium Na (ppm)						14,5	14,5	22,4	20,7	64,6	37,9	58,5		
pii Si (ppm)						1,7	1,7	3	1,8	6,2	3	3		
fosfori P (ppm)						14,2	14,2	18,2	13,4	18,9	12,1	17,9		
Gumsin vesipitoisuus (ppm)						56000	100000	100000	29000	44000	34000	100000		
14.3. : Vesikokeen näytteet otettu kolmen ensimmäisen sähkökentän jälkeen ennen uutta vesilisäystä														
27.3. : Jämnite laski nopeasti 1090 V tienoilille ja jäi siihen.														
30.3. Koe 1: Jämnite putosi tasaisesti 20 sekunnin aikana.														
30.3. Koe 2: Jämnite alussa 7297 V, josta putosi nopeasti 2800 V paikkeille lopussa nousi taas saavuttaen huipun 9376 V.														
12.4. : Sähkökenttä nousi nopeasti huippuun 3493 V, josta nopea lasku 707-608 V välille.														
13.4. : Sähkökenttä pysyi tasaisena kokeen ajan.														
7.5. : Sähkökenttä laski tasaisesti kokeen aikana														

Palmuöljy	10.4. (toisto)		24.4. (toisto)		15.5. Koe 1 (toisto)		23.5. Koe 2 (toisto)		24.5. (toisto)		9.5. (Nollakoe)		22.5. (Nollakoe)	
	90-50-60	89	90-50-60	89	90-50-60	89	90-50-60	88	90-50-60	87	90-50-60	90	90-50-60	91
Lämpötilat karkeasti	89	1,7	89	1,7	89	1,7	88	1,7	87	1,7	90	1,7	91	1,7
Öljyn alkulämpötila (°C)	89	1,7	89	1,7	89	1,7	88	1,7	87	1,7	90	1,7	91	1,7
Öljyn massa (kg)	2,41	2,37	2,41	2,37	2,39	2,39	2,38	2,38	2,37	2,37	2,38	2,38	2,41	2,41
Hapon massa (g (50 m-% happo))	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,071 %	0,071 %
Hapon määrät (m-% öljyn määrät)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Hapon sekoitus aika (s)	89-96	89-96	89-96	89-96	89-93	89-93	88-91	88-91	87-91	87-91	89-92	89-92	89-92	91-92
Hapon viipymän lämpötila (°C)	15	17	17	17	18	17	17	17	16	16	18	18	17	17
Hapon viipymän kesto (min)	50	50	50	50	48	48	48	48	48	48	44	44	48	48
Jäähdytys lämpötila (°C)	36	28	28	28	29	29	29	29	27	27	27	27	28	28
Happo ja emälsäisyksen välinen aika (min)	34,01	34	34	34	33,9	34	34	34	34	34	33,9	33,9	34	34
Lisätyn veden massa (g)	1,99 %	2,01 %	2,01 %	2,01 %	2,0 %	2,0 %	2,0 %	2,0 %	2,0 %	2,0 %	2 %	2 %	2,0 %	2,0 %
Veden määrät (m-% öljyn määrät)	3,04	2,97	2,97	2,97	2,98	2,98	2,98	2,98	2,99	2,99	3,06	3,06	3,01	3,01
Lipeän massa (g (20 m-% lipettä))	0,036 %	0,035 %	0,035 %	0,035 %	0,035 %	0,035 %	0,035 %	0,035 %	0,035 %	0,035 %	0,036 %	0,036 %	0,035 %	0,035 %
Lipeän määrät (m-% öljyn määrät)	50-54	49-54	49-54	49-54	47-53	47-53	48-53	48-53	48-53	48-53	44-51	44-51	48-53	48-53
lämpötila emulsion muodostuksen aikana (°C)	60	60	60	60	61	61	73	73	61	61	65	65	62	62
Viipymän kesto (min)	53-50	54-50	53-50	53-50	53-50	53-50	53-50	53-50	53-50	53-50	51-50	51-50	53-50	53-50
Viipymän lämpötila (°C)	60	60	60	60	65	65	61	61	61	61	62	62	62	62
Loppulämmitys/lämpötila (°C)	73	72	72	72	69	69	81	81	67	67	"70"	"70"	"71"	"71"
Emulsion ja sähkön välinen aika (min)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	0	0	0	0
Sähkökentän aika (s)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	0	0	0	0
Sähkökentän teho (%)	4,1 - 1,9	4,2-2,6	4,2-2,6	4,2-2,6	2,9-0,8	2,9-0,8	3,0-1,1	3,0-1,1	6 --	6 --	0	0	0	0
Sähkökentän voimakkuus (kV)	31	10	20	40	60	40	60	40	60	40	60	40	60	40
Sähkökentän ja näytteenoton välinen aika (min)	ei	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä
Laskeutuminen lämpökappissa	8,6	0,5	1,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,7	0,7
ÖLJY	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,9	0,7
kalsium Ca (ppm)	0,3	0,8	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
rauta Fe (ppm)	<0,3	0,4	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
magnesium Mg (ppm)	3,7	14	3,2	2,7	3	2,9	2,7	2,3	4	2,7	1,9	4,2	4,6	2,9
natrium Na (ppm)	<0,3	0,6	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
pii Si (ppm)	1,9	3,7	1,9	1,3	1,6	2,3	2	2,2	2	1,8	1,9	1,3	1,2	1,9
fosfori P (ppm)	6,4	21,2	5,7	4,6	5,1	5,8	5,3	4,9	6,7	5,1	4,8	6,3	2,5	5,3
Kokonaismetallit (ppm)	5200	11700	4400	3000	2800	6400	5400	4300	4500	3300	3300	4600	4000	3600
Öljyn vesipitoisuus (ppm)	10	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
GUMS	70000	158000	158000	158000	158000	158000	158000	158000	158000	158000	158000	158000	158000	158000
typpi N (ppm)	8,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
kalsium Ca (ppm)	1,5	44,7	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
rauta Fe (ppm)	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
magnesium Mg (ppm)	9,1	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
natrium Na (ppm)	27	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
pii Si (ppm)	32,3	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4
fosfori P (ppm)	2E+05	164000	164000	164000	164000	164000	164000	164000	164000	164000	164000	164000	164000	164000
Gumsin vesipitoisuus (ppm)	9,1	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4

10.4 : Alussa hulppu lämmitte 4057 V, josta tasainen lasku 1909 V.

24.4: Sähkökenttä laski tasaisesti kokeen aikana

15.5. Koe 1: Sähkökenttä laski tasaisesti kokeen aikana

23.5. Koe 2: Nousi alussa maksimiin, josta tasainen lasku

Soija- ja rypsiöljyn tulokset

Soijaöljy	17.4. Soijaöljy	18.4. Käsittelemätön soija	18.4. Soijaöljy	26.4. Koe 1 Soijaöljy	26.4. Koe 2 Soijaöljy	2.5. Soijaöljy	24.5. Soijaöljy	24.5. (nollakoe) Soijaöljy	Käsittelemätön nypsi	9.5. Rypsiöljy
Öljyn alkulämpötila (°C)	70	70	70	70	70	70	70	70		67
Soijaöljyn massa(kg)	1,73	1,62	1,54	1,54	1,54	1,55	1,54	1,54		0
Rypsiöljyn massa(kg)	0	0,1844	0,1848	0,1848	0,1848	0,1846	0,1854	0,1856		1,7
Öljyn kokonaismassa(kg)	1,73	1,8144	1,7248	1,7248	1,7248	1,7346	1,7254	1,7256		1,7
Hapon massa (g (50 m-% heppo))	4,86	4,9	4,82	4,82	4,82	4,83	4,86	4,86		4,75
Hapon määrä (m-% öljyn määrästä)	0,140 %	-	0,140 %	0,140 %	0,140 %	0,139 %	0,139 %	0,139 %		0,139 %
Hapon sekoitusaika (s)	120	120	120	120	120	120	120	120		120
Hapon viipymän lämpötila (°C)	79	74	73	76	76	70	77-70	77-70		72
Hapon viipymän kesto (min)	4	17	16	17	17	17	17	16		17
Jäähdytys lämpötila (°C)	20	20	22	22	22	21	21	20		22
Happo ja emälsäilyksen välinen aika (min)	26	33	32	36	36	33	33	34		33
Lisätyn veden massa (g)	34,34	34,4	34,1	34,58	34,5	34,5	34,5	34,5		34
Veden määrä (m-% öljyn määrästä)	1,98 %	-	1,977 %	2,005 %	1,989 %	1,989 %	1,989 %	1,989 %		1,989 %
Lipeän massa (g (20 m-% lipeät))	6,06	6	6,05	6,06	6,06	6,12	6,04	6,01		6
Lipeän määrä (m-% öljyn määrästä)	0,070 %	-	0,070 %	0,070 %	0,070 %	0,071 %	0,071 %	0,071 %		0,071 %
Lämpötila emulsion muodostuksen aikana (°C)	20-29	20-26	23-29	22-26	22-26	20-29	21-27	20-27		22-29
Viipymän kesto (min)	14	59	81	60	60	70	61	65		60
Viipymän lämpötila (°C)	29	26-20	29-23	26-19	26-19	29-20	27-22	27-24		29-21
Loppulämmitys/lämpötila (°C)	71	59	60	64	64	65	62	62		62
Emulsion ja sähkökentän välinen aika (min)	35	68	96	83	83	89	70	72		74
Sähkökentän teho (%)	30,50-40	30	30	50	50	50	30	0		30
Sähkökentän aika (s)	20	2,7	2,9-1,9	60	60	20	60	0		60
Sähkökentän voimakkuus (kV)	-	2-1,7	2,9-1,9	1,1-0,8	1,1-0,8	-	2-1,6	-		3,9
Sähkökentän ja näytteenoton välinen aika (min)	-	32	20	40	20	40	20	40		20
Laskeutuminen lämpökappissa	ei	ei	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä		kyllä
ÖLJY										
typpi N (ppm)										
kalium Ca (ppm)	17	2,5	2,9	3	3,1	2,9	2,7	2,8	2,8	3,1
rauta Fe (ppm)	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
magnesium Mg (ppm)	4,1	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
natrium Na (ppm)	<0,5	2,8	1,9	1,4	3	2,1	2,4	1,1	2	1,9
pii Si (ppm)	2,3	2,2	2,2	2,2	2,2	2,1	2,2	2,3	2,1	2,2
fosfori P (ppm)	20	2,9	4	3,6	4,3	3,6	3,9	3,7	3,6	4,3
Kokonaismetallit (ppm)	43,4	10,4	11	10,2	11,3	11,2	9,5	10,8	10,2	11
Öljyn vesipitoisuus (ppm)	900	4400	2500	1900	2900	3300	2200	2600	2700	2600
GUMS										
kalium Ca (ppm)				4,3						
rauta Fe (ppm)				<0,3						
magnesium Mg (ppm)				0,9						
natrium Na (ppm)				68						
pii Si (ppm)				2,1						
fosfori P (ppm)				48						
Gumsin vesipitoisuus (ppm)				88600						
17.4.: Kokeilu koe puhtaita öljyä sähkökentän voimakkuuden voimakkuuden määrittämiseksi, sähkö läpi 50 % teholla. Loppulämmityksessä näkyvä ilukemi uurdelleen 60-70 °C välillä.										
18.4.: Sähkökenttä alussa huipput 2064 V, josta laskee nopeasti 1697 V iterioille.										
26.4. Koe 1: Sähkökenttä alussa 2900 V, josta tasainen lasku 1910 V, johon jäi.										
26.4. Koe 2: Sähkökenttä alussa 1160 V, josta tasainen lasku 820 V, johon jäi.										
2.5.: LabQuestilla ei tulosta.										
24.5.: Jännite nousi alussa 1980 V, josta laski ja jäi 1560 V.										
9.5.: Jännite pysyi vakiona 3900 V koko kokeen ajan.										

Liite 3. Kokeiden työhohje

Kokeiden toteutus ___ % happo ja ___ % lipeä lisäyksillä:

1. Otetaan ___ kg näyte öljyä sekoitusastiaan (punnitaan), jossa on 90 °C vesikierto.
2. Lisätään öljyyn ___ g sitruunahappoa (50 m-%) sekoittamalla 8800 rpm 2 minuutin ajan.
3. Annetaan hapon reagoida 15 minuuttia 90 °C lämpötilassa 160 rpm sekoituksella.
4. Jäähdytetään 50 °C.
5. Lisätään ___ g NaOH-liuosta (20 m-%) sekoitettuna ___ g vettä.
6. Muodostetaan emulsio 8800 rpm sekoituksella 2 minuutin ajan.
7. 60 minuutin viipymä 50 °C lämpötilassa, jonka aikana kevyt sekoitus 160 rpm.
8. Lämmitys 60–70 °C:seen
9. Siirretään emulsio reaktioastiaan ja käynnistetään sähkökenttä ___ s ___ % teholla
10. Tarkkaillaan emulsion hajoamista, otetaan valokuvat ja tarvittavat näytteet 20, 40 ja 60 minuutin laskeutumisajan kuluttua.

Liite 4. Soijaöljyn vesipitoisuuden regressiomalli

SUMMARY OUTPUT						
<i>Regression Statistics</i>						
Multiple R	0,948731					
R Square	0,90009					
Adjusted R Square	0,820162					
Standard Error	340,3172					
Observations	10					
<i>ANOVA</i>						
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>	
Regression	4	5216921	1E+06	11,261	0,010255	
Residual	5	579079	115816			
Total	9	5796000				
	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>
Intercept	3088,553	127,395	24,244	2E-06	2761,074	3416,032
Sähkökentän aika (s)	-519,474	126,495	-4,1067	0,0093	-844,638	-194,309
Sähkökentän teho (%)	-413,553	127,395	-3,2462	0,0228	-741,032	-86,0737
Laskeutumisaika	-330,263	87,2895	-3,7835	0,0128	-554,648	-105,878
Sähkökentän aika*teho	444,4737	126,495	3,5138	0,017	119,3091	769,6382
<i>RESIDUAL OUTPUT</i>						
<i>Observation</i>	<i>yn vesipitoi</i>	<i>Residuals</i>				
1	4400	9,1E-13				
2	2930,263	-30,263				
3	2269,737	30,2632				
4	3080,263	219,737				
5	2419,737	-219,74				
6	2868,421	-368,42				
7	2207,895	-307,89				
8	2868,421	431,579				
9	2207,895	-7,8947				
10	1547,368	252,632				

Liite 5. Soijaöljyn fosforipitoisuuden regressiomalli

SUMMARY OUTPUT						
<i>Regression Statistics</i>						
Multiple R	0,9691					
R Square	0,9392					
Adjusted R Square	0,9089					
Standard Error	0,1143					
Observations	10					
<i>ANOVA</i>						
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>	
Regression	3	1,21067619	0,4036	30,915	0,0004794	
Residual	6	0,07832381	0,0131			
Total	9	1,289				
	<i>Coefficient</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>
Intercept	3,6358	0,04006654	90,744	1E-10	3,5377702	3,733849
Sähkökentän aika (s)	0,3676	0,0422747	8,696	0,0001	0,2641766	0,471062
Sähkökentän teho (%)	0,2142	0,04006654	5,3459	0,0018	0,1161512	0,31223
Laskeutumisaika	-0,0938	0,02923567	-3,209	0,0184	-0,165347	-0,02227
<i>RESIDUAL OUTPUT</i>						
	<i>Observation</i>	<i>d fosfori</i>	<i>Residuals</i>			
	1	3,0352	-0,1352381			
	2	4,3114	-0,01142857			
	3	4,1238	-0,12380952			
	4	3,5762	0,02380952			
	5	3,3886	0,11142857			
	6	3,883	0,11695238			
	7	3,6954	-0,09542857			
	8	3,883	0,01695238			
	9	3,6954	0,00457143			
	10	3,5078	0,09219048			

Liite 6. Soijaöljyn metallipitoisuuden regressiomalli

SUMMARY OUTPUT						
<i>Regression Statistics</i>						
Multiple R	0,99034					
R Square	0,98077					
Adjusted R Square	0,95674					
Standard Error	0,18127					
Observations	10					
<i>ANOVA</i>						
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>	
Regression	5	6,7046	1,3409	40,8104	0,001586	
Residual	4	0,1314	0,0329			
Total	9	6,836				
	<i>Coefficient</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>
Intercept	10,8336	0,0681	159,12	9,4E-09	10,64454	11,0226
Sähkökentän aika (s)	0,43429	0,0674	6,4403	0,00299	0,247062	0,621509
Sähkökentän teho (%)	0,31643	0,0681	4,6477	0,00968	0,127402	0,505455
Laskeutumis aika	-0,4964	0,0528	-9,403	0,00071	-0,643	-0,34985
Sähkökentän aika*teho	0,36571	0,0674	5,4234	0,0056	0,178491	0,552938
Teho*laskeutusaika	-0,2536	0,0528	-4,803	0,00863	-0,40015	-0,107
<i>RESIDUAL OUTPUT</i>						
<i>Observation</i>	<i>Observed</i>	<i>Metalli</i>	<i>Residuals</i>			
1	10,4		4E-15			
2	12,7		-0,1			
3	11,2		0,1			
4	11,1		0,1			
5	9,6		-0,1			
6	10,8286		0,1714			
7	10,3429		-0,1429			
8	10,8286		-0,0286			
9	10,3429		-0,1429			
10	9,85714		0,1429			