

Heikki Puhakka

Happoaktivoidun selluloosan käyttö rypsiöljyn suodatusapuaineena

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Insinöörityö

12.12.2013

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Heikki Puhakka Haptoaktivoidun selluloosan käyttö rypsiöljyn suodatusapua- aineena 39 sivua + 6 liitettä 12.12.2013
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Bio- ja elintarviketekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Bioprosessien suunnittelu ja käyttö
Ohjaajat	Tuotantopäällikkö Hannu Oksanen Lehtori Mikko Halsas
<p>Insinööritöiden tarkoituksena oli tutkia haptoaktivoidun selluloosan hyötyjä rypsiöljyn valkaisu- ja suodatusprosesseissa sekä optimoida ideaaliset prosessiolosuhteet. Lisäksi prosessille pyrittiin löytämään mahdollisimman kustannustehokas ratkaisu. Apuaineesta tutkittiin sen suodatusnopeutta parantavia sekä adsorptiokykyyn vaikuttavia ominaisuuksia.</p> <p>Työn kokeellinen osuus aloitettiin Mildola Oy:ssä, jossa selluloosan toimintaa tutkittiin precoat-menetelmällä kasviöljyn suodatinlevyjen päällystyksessä. Precoat-menetelmän lisäksi selluloosan adsorptiokykyä tutkittiin syöttämällä apuainetta suoraan valkaistavan öljyn sekaan. Kokeita jatkettiin Metropolia Ammattikorkeakoulun bioprosessitekniikan laboratoriossa, jossa varsinaiset mittaukset suoritettiin tarvittaville parametreille.</p> <p>Laboratoriokokeissa öljyn valkaisukäsittely toteutettiin kuumahauderavistelijalla ja suodatusprosessi imusuodatuksena ohuen suodatinlehteen läpi. Kokeiden suunnittelussa käytettiin faktoriaalista CCF-koesuunnitelmaa, jolla arvioitiin prosessin käyttöolosuhteiden vaikutusta vastemuuttujiin. Kokeilla määritettiin suodatuksen kuluva aika sekä valkaisussa tapahtuva värin absorbanssin muutos. Saaduista tuloksista tehtiin regressioanalyysit, joiden perusteella voitiin muodostaa matemaattiset mallit jokaiselle vasteelle. Vasteiden erilaisten haluttavuuksien mukaan pyrittiin optimoimaan kustannustehokkaat prosessiolosuhteet. Vakiopaineella tehtyjen kakkuvastuskokeiden perusteella voitiin lisäksi arvioida suodatuksen aikana muodostuvan kiintoainekakun huokoisuutta ja suodatusnopeuden kehitystä.</p> <p>Rypsiöljyn valkaisukäsittely laboratorio-olosuhteissa todettiin varsin tehottomaksi, joten selluloosan ja valkaisumaan pitoisuuksia optimoitiin suodatusajan ollessa merkittävin taloudellisesti vaikuttava tekijä määritettäessä prosessin kustannuksia. Selluloosalla huomattiin olevan merkittävä vaikutus öljyn suodatusnopeuteen, mutta öljyn värin poistossa selluloosalla ei huomattu olevan minkäänlaista vaikutusta. Selluloosan hyötyjä ei siten voitu todentaa sen alkuperäisen tarkoituksen mukaan. Kokeita tulisi jatkaa tehtaalla, mikäli haluttaisiin tutkia tarkemmin sen toimintaa suodatinlevyjen päällystyksessä.</p>	
Avainsanat	selluloosa, suodatusapuaaine, haptoaktivointi, precoat, kakkuvastus

Author Title	Heikki Puhakka Use of acid activated cellulose as a filter aid for rapeseed oil
Number of Pages Date	39 pages + 6 appendices 12 December 2013
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Food Engineering
Specialisation option	Design and Application of Bioprocesses
Instructors	Hannu Oksanen, Production Manager Mikko Halsas, Senior Lecturer
<p>The aim of this thesis was to study the advantages of acid activated cellulose in bleaching and filtering of rapeseed oil and then optimise the ideal process conditions. The optimised process also aimed to be as cost-effective as possible. The function of the filter aid was studied by examining its improved characteristics which influence the filtration flow rate and adsorption of impurities.</p> <p>The experimental part of the thesis begun at Mildola Oy, where the function of cellulose as a pre-coat over the filter medium was studied. In addition to the pre-coat procedure, a certain amount of the filter aid was added continuously to the oil feed to examine the adsorption ability of cellulose. The experiments were resumed at a laboratory in Metropolia University of Applied Sciences, where the actual measurements were performed for the necessary parameters.</p> <p>The oil bleaching process in the laboratory was realised by a water bath shaker. Vacuum suction was used to filtrate the oil through a thin filter cloth. A factorial design of experiments and a central composite face-centered design were used to evaluate the influence of operating conditions on the response variables. Filtration time and the change in absorbance during the bleaching were determined by the experiments. Mathematical models were determined by regression analyses which were acquired by the results of the experiments. Finally, an attempt was made to obtain cost-effective process conditions by using multi-response optimisation based on desirabilities of each response. In addition, the porosity of the filter cake and the development of the filtration flow rate were evaluated based on the experiments on cake resistance made with constant pressure.</p> <p>The bleaching treatment of rapeseed oil was found inefficient at the laboratory. Hence, the amount of cellulose and bleaching earth were optimised as filtration time was economically the most significant response variable when determining the costs of the process. Cellulose was detected to have a significant influence on the oil flow rate, but had insignificant influence on the oil color removal. Thus, the advantages of cellulose could not be verified for its initial application. Additional experiments are required on an industrial scale if it is desired to study the function of cellulose as a pre-coat over the filter medium.</p>	
Keywords	cellulose, filter aid, acid activation, pre-coat, cake resistance

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Kasviöljyjen prosessointi	2
2.1	Eristäminen kasvimatriisista	2
2.2	Kasviöljyjen jatkojalostus	3
3	Ravintoöljyjen valkaisu	4
3.1	Teollinen ravintoöljyn valkaisuprosessi	4
3.2	Valkaisumaa	5
3.2.1	Neutraali valkaisumaa	5
3.2.2	Happoaktivoitu valkaisumaa	5
4	Nestemäisten materiaalien suodatus	6
4.1	Apuaineet kasviöljyjen suodatuksessa	8
4.2	Precoat	8
5	Koemenettelyt	9
5.1	Precoatın toteutus tehtaalla	10
5.2	Selluloosan syöttö öljyn sekaan	11
5.3	Koejärjestelyt laboratoriossa	12
6	Matemaattiset menetelmät	13
6.1	Koesuunnitelma öljyn alipainesuodatuksessa	13
6.1.1	Haluttavuus	15
6.1.2	Tilastollisen analyysin tunnusluvut	16
6.2	Kakkuvastuskokeet	17
7	Tulokset	18
7.1	Koesuunnitelman tulosten analysointi	18
7.1.1	Aika	18
7.1.2	Punainen väri	20
7.1.3	Keltainen väri	22
7.2	Haluttavuusvastepinta	24
7.3	Kakkuvastus	29
7.4	Matemaattisten menetelmien tulosten tarkastelu	31

8	Tulosten soveltaminen tehdasmittakaavaan ja kustannuslaskelmat	31
9	Pohdintaa ja yhteenveto	35
	Lähteet	38

Liitteet

Liite 1. Tehtaalla suoritettut värimittaukset

Liite 2. Paine-erokäyrät

Liite 3. Suodatuskokeiden tulokset

Liite 4. Yhteensopimattomuustestin suureiden laskukaavat

Liite 5. Haluttavuusfunktioiden kuvaajat ja vasteiden vastepintakuvat

Liite 6. Kakkuvastuskokeiden tulokset

1 Johdanto

Suodatusapuaaineita käytetään vähentämään suodatettavan materiaalin kokoonpuristuvuutta sekä vähentämään suodatinlevyjen tukkeutumista, mitkä merkittävästi hidastavat nesteen virtausta suodatinkalvojen läpi. Joillakin apuaineilla on myös adsorboivia ominaisuuksia, jolloin ne voivat toimia esimerkiksi värin poistajina käsiteltävässä nesteessä. Apuaine lisätään joko suoraan suodatettavan nesteen sekaan tai sillä voidaan päällystää suodatinkalvot ennen varsinaista suodatusprosessia.

Insinööriyön kokeellinen osuus aloitettiin Mildola Oy:ssä, joka on Kirkkonummella sijaitseva öljynpuristamo. Mildola Oy kehittää ja valmistaa kasviöljyjä ja valkuaispuristeita rypsin ja rapsin siemenistä sekä soijapavuista. Yhtiö on merkittävä kasviöljyliiketoiminnan toimija Suomessa, mutta palvelee elintarviketeollisuuden ja vähittäiskaupan yrityksiä myös Pohjoismaissa ja Baltian maissa. (Mildola Oy 2010.)

Mildola Oy:ssä tavoitteena oli testata uuden suodatusapuaaineen käyttöä kasviöljyn suodatuksessa valkaisumaakäsittelyn yhteydessä. Apuaineena käytettiin happoaktivointua selluloosaa ja sen oli tarkoitus korvata piimaa suodatinlevyjen päällystyksessä. Selluloosan käytön olisi aineen valmistajan mukaan pitänyt vähentää valkaisumaan tarvetta sekä pidentää suodatusaikaa, jolloin prosessi olisi ollut huomattavasti taloudellisempi.

Suodatinlevyjen päällystys selluloosalla sekä apuaineen lisäämisen suoraan kasviöljyn sekaan todettiin kuitenkin nopeasti lähinnä haittaavan prosessia, joten kokeet päätettiin keskeyttää. Vähäisen tutkimusmateriaalin seurauksena kokeita päätettiin kuitenkin jatkaa Metropolia Ammattikorkeakoulun bioprosessitekniikan laboratoriossa.

Laboratoriomittakaavassa tehtyjen kokeiden tarkoituksena oli selvittää, mitä hyötyjä selluloosan käytöllä on rypsiöljyn suodatusnopeuteen sekä valkaisutehoon yhdessä valkaisumaan kanssa. Kokeissa pyrittiin simuloimaan mahdollisimman tarkasti tehtaan suodatusolosuhteita. Saatujen tulosten perusteella pyrittiin löytämään optimiolosuhteet öljyn valkaisu- ja suodatusprosesseille. Tehdasmittakaavaan skaalattujen tulosten pohjalta voitiin myös arvioida selluloosan taloudellisia vaikutuksia rypsiöljyn suodatuksessa.

2 Kasviöljyjen prosessointi

Kasviöljyjen valmistusprosessi vaihtelee suuresti käytettävän kasviöljylajin ja lopputuotteen käyttötarkoituksen mukaan. Kasviöljylajien fysikaaliset, kemialliset ja ravitsemukselliset ominaisuudet eroavat oleellisesti toisistaan. Elintarviketeollisuudessa on tärkeää tietää, millaisia tuotteita käytettävästä kasviöljylajista voidaan tehdä sekä millaiset ovat tuotannon talous- ja ympäristövaikutukset. Kasviöljyjen prosessointi voidaan jakaa karkeasti öljyn eristämiseen kasvimatriisista ja puhdistukseen elintarvikekäyttöön. (Gunstone 2008: 4; Hyvönen ym. 2004: 144.)

2.1 Eristäminen kasvimatriisista

Nykypäivänä öljyn erotus siemenistä perustuu puristukseen tai uuttoon tai näiden yhdistelmään. Kaikista yksinkertaisin prosessi on niin sanottu kylmäpuristus, jossa öljy saadaan ulos öljykasvista jatkuvakäyttöisillä ruuvipuristimilla. Kylmäpuristetun raakaöljyn käyttöalue jää kuitenkin varsin suppeaksi sen nopean hapettumisen takia. Lisäksi ongelmaksi muodostuu öljyn voimakas ja kitkerä maku muiden kuin oliivi- ja palmuöljyn tapauksessa. (Gunstone 2008: 26; Hyvönen ym. 2004: 144–145; Tulisalo 2001.)

Kylmäpuristuksen jälkeen siemenmassaan jää vielä niin paljon öljyä, että se yleensä käsitellään edelleen niin sanotulla lämpöpuristuksella, jolloin puristimen kokoa ja vastapainetta lisäämällä voidaan saada talteen noin 80 % siemenen kokonaisöljymäärästä. Uuttamalla saadaan lähes kaikki öljy ulos massasta, vaikkakin öljyn laatu heikkenee loppua kohti siemenistä irtoavien pienkomponenttien myötä. Uutossa käytetään liuottimena esimerkiksi heksaania tai isopropanolia ja nykyään myös arvokkaimpien erikoisöljyjen eristyksessä hiilidioksidia. Tämän korkeassa lämpötilassa ja paineessa tapahtuvan prosessin etuna on täysin liuottimista vapaa tuote, koska hiilidioksidi haihtuu normaalipaineessa nopeasti pois tuotteesta. (Hyvönen ym. 2004: 144–145; Tulisalo & Franssila 2001.)

Puristuksesta jäljelle jäävää rouhetta voidaan käyttää energia- ja valkuaisainerehuna karjan ruokinnassa. Mahdollisen liuottimen poiston jälkeen puriste pastöroidaan paahdajassa, jotta se ei sisältäisi salmonellaa. Lopuksi puriste kuivataan, jäähdytetään ja pakataan. (Tulisalo & Franssila 2001.)

2.2 Kasviöljyjen jatkojalostus

Puristuksen ja uuton jälkeen raakaöljy on yleensä voimakkaan väristä ja makuista, jolloin se vaatii jatkotoimenpiteitä. Öljyn raffinointiprosessit varmistavat sen säilyvyyden ja laajemmat käyttösovellusmahdollisuudet. Erilaisilla puhdistustavoilla on myös omat luonteenomaiset vaikutuksensa lopputuotteen laatuun. Tavoitteena on kuitenkin säilyttää mahdollisimman suuri osa öljyn sisältämistä tokoferoleista, steroleista sekä fenolisista yhdisteistä. (Hyvönen ym. 2004: 145; Tulisalo 2001.)

Puristettu tai uutettu kasviöljy sisältää runsaasti lesitiiniä sekä näiden muodostamia kalsium- ja magnesiumsuoloja sekä raskasmetalleja. Nämä öljyn käyttöikää lyhentävät komponentit poistuvat suurelta osin öljyn saostusprosessissa. Vesipesulla saostetaan ensin polaariset lipidit ja ei-hydratoituvien suolojen saostukseen käytetään yleensä myös sitruunahappoa. Nykyaikaisissa laitoksissa sitruunahappo on korvattu entsyymikäsittelyllä (fosfolipaasit), jolloin pelkkä vesisaostus riittää. (Hyvönen ym. 2004: 145.)

Öljykasvin rasvasynteesissä käyttämättä jääneet ja eristysprosessin tai saostuksen aikana irronneet vapaat rasvahapot huonontavat öljyn laatua huomattavasti. Ne poistetaan osittain neutralointiprosessissa, jossa kalium- tai natriumhydroksidia käyttämällä vapaat rasvahapot saippuoidaan. Saippuoidut rasvahapot poistetaan seoksesta vesipesulla ja separoinnilla. Neutralointiprosessissa käsittelyn vaikutusaika sekä kemikaalien väkevyydet vaihtelevat öljyn jatkopuhdistusprosessin mukaan. (Hyvönen ym. 2004: 145–146.)

Valkaisu- ja suodatusprosessissa öljystä poistetaan väriyhdisteitä ja aikaisemmissa vaiheissa muodostuneita hapettumistuotteita sekä jäljelle jääneitä fosfolipidejä, saippu- oita ja raskasmetalleja. Valkaisevana aineena toimii usein saviainesta oleva valkaisu-aine (bentoniitti), joka sekoitetaan öljyyn yleensä noin 80–120 °C:n lämpötilassa ja 30–100 mbar:n alipaineessa, ja sen annetaan reagoida noin 30–60 minuuttia. Valkaisu-aine on yleensä voimakkaasti aktivoitu happo- tai emäskäsittelyllä, jolloin imeytävä pinta saadaan kasvamaan moninkertaiseksi normaaliin verrattuna. Käsittelyn jälkeen valkaisu-ainetta erotetaan pois öljystä mekaanisesti suodattamalla. (Hyvönen ym. 2004: 146; Oksanen 2012; Tulisalo 2001.)

Raakarasvan kitkerä maku poistetaan vesihöyrytislauksella eli puhalluksella. Siinä noin 200–300 °C:n lämpötilassa ja 1–5 mbar:n paineessa öljystä poistetaan siinä mahdolli-

sesti vielä olevat vapaat rasvahapot, hapettumistuotteet sekä väriyhdisteet. Kun lämpötila ylittää 150 °C:ta, alkavat öljyn molekyylirakenteet kuitenkin hajota. Vesihöyrytislauksessa osa öljyn antioksidanteista ja E-vitamiinista hajoaa ja samalla muodostuu pieniä määriä trans-rasvahappoja, mutta prosessin jälkeen öljy on hajutonta ja miedon makuista sekä soveltuu hyvin moniin elintarviketeollisuuden käyttötarpeisiin. (Hyvönen ym. 2004: 146; Oksanen 2012; Tulisalo 2001.)

Tietyt öljyt (muun muassa maissi- ja auringonkukkaöljy) vaativat lopuksi vielä vahojen sekä muiden isomolekyylisten yhdisteiden poiston, jolloin öljy säilyy kirkkaana koko säilyvyysajan. Vahat poistetaan niin sanotulla wintterointi-prosessilla, jossa öljy jäähdytetään halutun ohjelman mukaisesti ja muodostuneet kiteet suodatetaan pois öljystä. (Hyvönen ym. 2004: 146.)

3 Ravintoöljyjen valkaisu

Ravintoöljyjen valkaisussa prosessissa poistetaan nimensä mukaisesti väriaineita (karotenoidit, klorofyllit), mutta myös muita epäpuhtauksia (fosfolipidit, raskasmetallit, saippuat, hydroperoksidit ja niiden hajoamistuotteet) adsorbentin avulla. Adsorbenttinä toimii yleensä saviainesta oleva valkaisumaa, mutta myös silikaa ja aktiivihiehtä käytetään. Epäpuhtaudet ja adsorbentin aktiivinen osa kiinnittyvät toisiinsa van der Waalsin voimilla. Adsorptioon vaikuttavat useat tekijät, kuten komponenttien koko ja etäisyys sekä adsorbentin huokoisuus ja pinta-ala. Valkaisuprosessi on taloudellisesti kallein yksittäinen kasviöljyjen puhdistusoperaatio siinä tarvittavan adsorbentin eli valkaisumaan kustannusten ja valkaisussa tapahtuvan öljyhävikin takia. Hävikin suuruus riippuu paljon käytetystä valkaisumaasta ja siitä, miten hyvin öljy saadaan irrotettua suodatetusta kakusta. (Gunstone 2008: 28; Gupta 2008: 101.)

3.1 Teollinen ravintoöljyn valkaisuprosessi

Adsorption tehokkuus ja epäpuhtauksien poisto öljystä riippuu valkaisukomponentin ja öljyn sitoutumiskyvystä, öljyn lämpötilasta sekä prosessin vaikutusajasta. Vesipesty öljy käsitellään valkaisumaalla korkeassa lämpötilassa sekä yleensä (riippuen käytetystä valkaisumaasta) alipaineessa öljyn hapettumisen estämiseksi. Öljy ja valkaisumaa sekoitetaan toisiinsa joko mekaanisesti tai höyryn avulla. (Gupta 2008: 102–103.)

Mildola Oy:n valkaisuprosessi on jaettu märkä- ja kuivavalkaisuun. Märkävalkaisussa öljyn sekaan lisätään vettä, jotta sitruunahappo saadaan paremmin sidottua käytettyyn valkaisumaahan eli bentoniittiin. Märkävalkaisussa öljystä poistuu lesitiini sekä liuenneet metallit 85 °C:n lämpötilassa. Kosteaa öljyä voi tukkia suodatinlevyt, joten se pitää vakuumikuivata, jolloin veden lisäksi poistuu vielä väriaineita. (Gupta 2008: 117; Oksanen 2012.)

3.2 Valkaisumaa

Valkaisuprosessissa käytettävä valkaisumaa on yleensä happoaktivoitua tai neutraalia. Valkaisumaa on eniten käytetty adsorbentti kasviöljyjen valkaisussa. Erilaisia valkaisumaatyyppejä sekä niiden aktivointikäsittelyitä on lukuisia, ja prosessissa käytettävä valkaisumaa riippuukin puhdistettavasta öljystä ja sen laadusta. Oikeanlaiselta valkaisumaalta toivottuja ominaisuuksia ovat esimerkiksi korkea adsorptiokapasiteetti epäpuhtauksien poistamiseen, huokoinen rakenne ja hyvä öljyn suodatuskyky. (Gupta 2008: 107, 135.)

3.2.1 Neutraali valkaisumaa

Käsittelemätöntä valkaisumaata käytetään lähinnä öljyn punaisen värin poistamiseen. Luonnollinen valkaisumaa ei ole tehokas poistamaan klorofyllejä tai metalleja, jolloin se ei sovi tummempien öljyjen valkaisuun eikä muuten huonolaatuisille öljyille. Neutraalin valkaisumaan pH-arvo on neutraalilla alueella eikä sen käyttö näin ollen vähennä saippuoita tai fosfolipidejä öljystä. (Gupta 2008: 107, 136.)

3.2.2 Happoaktivoitu valkaisumaa

Adsorptio on fysikaalinen prosessi, mutta happoaktivointi tekee valkaisumaan pinnasta myös kemiallisesti reagoivan, jolloin prosessissa tapahtuu myös kemisorptiota. Kemisorptiossa adsorbentin pintaan voi tarttua vain yksi kerros vieraita molekyylejä, mutta tähän kerrokseen voi tarttua useampia kerroksia fysikaalisen adsorption avulla. Happamissa olosuhteissa valkaisumaa reagoi saippuoiden kanssa, jolloin ne hydrolysoituvat vapaiksi rasvahapoiksi. Happoaktivoitulla valkaisumaalla voi olla seuraavia ominaisuuksia riippuen käytetystä saviaineksesta sekä happokäsittelystä: suuri selektiivisyys punaisen värin tai klorofyllin poistoon, tehokas metallien ja fosfolipidien poisto ja kyky

poistaa saippuoita öljystä. (Bailey 1996: 215; Gupta 2008: 108, 135; Pihkala 2011: 139.)

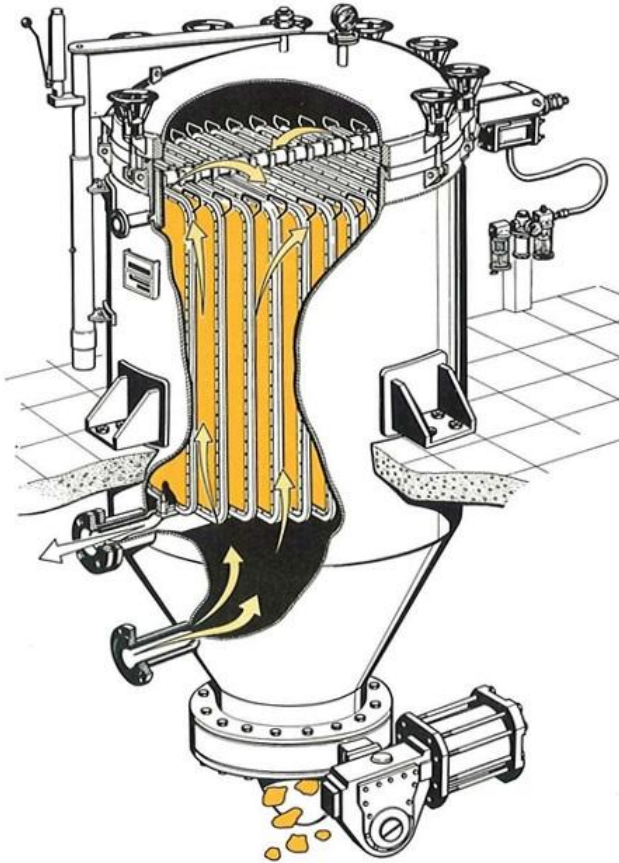
Hapan pH-arvo aktivoidussa valkaisumaassa hydrolysoi vapaita rasvahappoja saippuista. Aktivoidun valkaisumaan katalyyttisten ominaisuuksien johdosta käsittelyssä hajoaa hydroperoksiedeja, jolloin niiden hajoamistuotteina voi muodostua sekundäärisiä hapettumistuotteita, kuten aldehydejä, ketoneja, epoksiedejä sekä konjugoituja rasvahappoja. Varsinkin hapelle alttiiden rasvahappojen vuoksi on tärkeää, että valkaisu tehdään suuressa alipaineessa. Valkaisumaa adsorboi toisia komponentteja paremmin kuin toisia; polaariset komponentit ovat helpoimmin adsorboituvia myös happamissa olosuhteissa. Negatiivinen varaus valkaisumaan pinnalla saa sen toimimaan adsorboivana aineena, ja sen takia esimerkiksi polaarittomat polysykliset aromaattiset hiilivedyt eli PAH-yhdisteet eivät adsorboidu valkaisumaakäsittelyssä. (Gupta 2008: 108, 135; Highly Active Bleaching Earths for Processing of Fats and Oils 2001.)

Bentoniitin ioninvaihtokapasiteetti vähenee happoaktivoinnin aikana ja tähän vaikuttaa aktivoinnin tehokkuus. Valkaisumaan huokoisuus kuitenkin lisääntyy aktivoinnin aikana, jolloin adsorption nopeus kasvaa, minkä lisäksi muodostuneet silanoliryhmät reagoivat metalli-ionien kanssa. Nämä ominaisuudet selittävät, miksi ei-hydratoituvat fosfolipidit poistuvat paremmin märkävalkaisussa kuin kuivavalkaisussa. Veden läsnä ollessa aktivoitu valkaisumaa käyttäytyy kuten kelatoiva sitruunahappo, jolloin se voi halkaista fosfolipidien kalsium- ja magnesiumsuoloja, jolloin muodostuneet vesiliukoiset ionit poistuvat öljystä veden mukana tai adsorboituvat valkaisumaahan. Korkeammissa lämpötiloissa happi aiheuttaa värivirheitä ja vähentää öljyn stabiilisuutta, ja varsinkin voimakkaasti aktivoitu valkaisumaa voi katalysoida ei-haluttuja reaktioita. (Bailey 1996: 216-217; Highly Active Bleaching Earths for Processing of Fats and Oils 2001.)

4 Nestemäisten materiaalien suodatus

Nesteiden suodatus on mekaaninen yksikköoperaatio, jonka tarkoituksena on erottaa kiinteät partikkelit nesteestä. Haluttuna tuotteena voi olla tällöin joko neste, kiintoaine tai molemmat. Suodatuksessa neste-kiintoainesuspension ajavana voimana on paine-ero suodatinmateriaalin yli. Kasviöljyjen suodatus on niin sanottu dead-end-suodatus, jossa adsorbentit pidättyvät suodatinmateriaalille. Nesteen suodatusta vastustavat suodatinmateriaalin lisäksi suodatinmateriaalille kerääntyvä kiintoaine, jonka paksuus

ja esimerkiksi hiukkaskoko ja kokoonpuristuvuus vaikuttavat suodatuksen nopeuteen. Kiintoainekakun kokoonpuristuvuutta voidaan vähentää erilaisten apuaineiden avulla tai prosessista riippuen esimerkiksi lämpötilaa muuttamalla. (Cheremisinoff 1998: 1; Pihkala 2011: 56-57.)



Kuva 1. Painelehtisuodatin, jossa öljyn virtaussuunta on merkitty nuolilla. Öljyä kierrätetään suodattimessa, kunnes se on riittävän puhdasta. (Tuotannon laitekuvia 2010.)

Kasviöljyteollisuudessa käytetään yleisesti adsorbenttien suodattamiseen levysuodattimia (plate and frame filter) tai painelehtisuodattimia (pressure leaf filter, kuva 1). Yleisempi painelehtisuodatin voi olla joko vertikaalinen tai horisontaalinen, jossa suodatinmateriaalina on usein 60-meshinen metalliverkko ja se on poikkeuksellisesti tehty kantamaan muodostuvaa kiintoainekerrosta. Mildolan painelehtisuodattimen kokonaispinta-ala on noin 37 m², ja se pystyy keräämään valkaisumaata noin 8–9 kg/m². (Gupta 2008: 130; Oksanen 2012; Tuotannon laitekuvia 2010.)

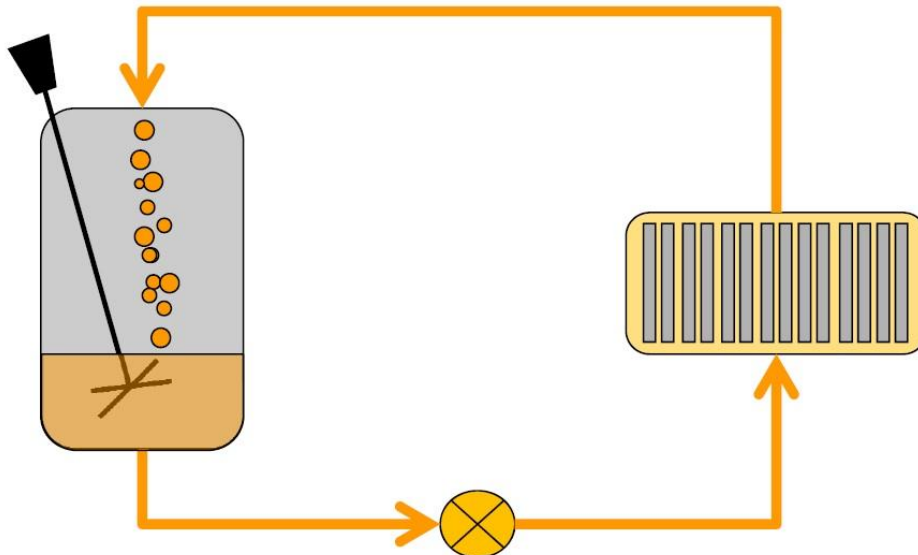
4.1 Apuaineet kasviöljyjen suodatuksessa

Suodatusapuaineiden tarkoituksena on parantaa nesteen suodattuvuutta suodatinmateriaalin läpi. Kiinteä apuaine on kokoonpuristumatonta ja hienojakoista materiaalia, jonka huokoisuus pidättää kiinteät partikkelit, mutta päästää nesteen lävitseen. Apuaineita tarvitaan yleensä pieniä määriä joko nesteiden kirkastamiseen tai vähentämään kokoonpuristuvien kiintoaineiden taipumusta tukkia suodatinlevyitä. Suodatusapuaineita voidaan käyttää precoat-menetelmällä tai ne voidaan lisätä suoraan nesteen sekaan ennen suodatusta (body-feed). Erilaisia suodatusapuaineita on lukuisia, ja kuten valkaisumaankin kohdalla, oikean apuaineen valinta prosessiin riippuu käsiteltävästä nesteestä ja sen käyttötarkoituksesta. Apuaineita ovat esimerkiksi selluloosa, piimaa, perliitti ja puuhiili. (Cheremisinoff 1998: 47, 50–51.)

Selluloosa on kehitetty käytettäväksi suodattimissa, joissa on metalliset suodatinlevyt. Sen kuitumainen rakenne muodostaa erittäin tiiviin kakun, jolla on kuitenkin hyvä nesteiden läpäisykyky, mutta heikompi kiintoaineiden pidättävyys kuin esimerkiksi piimaalla. Selluloosa on myös kalliimpaa kuin monet muut apuaineet. Haptoaktivointi tekee selluloosasta adsorboivan, jolloin se voi lisäksi poistaa väriaineita käsiteltävästä nesteestä. Selluloosan keveyden ja karkean partikkelirakenteen ansiosta sen kulutus on pienempää ja suodattavuus on parempi kuin esimerkiksi raskaammalla ja hienojakoisemmalla valkaisumaalla. Aktivoitua selluloosaa käyttämällä voitaisiin siten vähentää valkaisumaan tarvetta, pidentää suodatusjaksoja ja lisätä virtausnopeutta. (Cheremisinoff 1998: 47, 51; Neufeld 2011.)

4.2 Precoat

Suodatinlevyjen päällystäminen apuainekerroksella eli precoat on hyvin tärkeä prosessi valkaistun öljyn suodatuksessa. Suodatettava valkaisumaa voi tukkia nopeasti suodatinlevyitä, jolloin öljyn virtaus pienenee. Oikeanlaisella levyjen päällystämällä öljyn kierätysaika painelehtisuodattimessa vähenee huomattavasti. Yleensä apuaine sekoitetaan puhtaan nesteen sekaan ja seosta kierrätetään järjestelmässä, kunnes apuaine on kokonaan kiinnittynyt suodatinlevyjen pinnoille (kuva 2). Prosessia voidaan valvoa esimerkiksi painehäviötä mittaamalla. (Cheremisinoff 1998: 49; Gupta 2008: 112.)



Kuva 2. Apuaine sekoitetaan puhtaan öljyn sekaan erillisessä precoat-tankissa. Seos pumpataan suodattimelle ja sitä kierrätetään järjestelmässä, kunnes apuaine on kiinnittynyt kokonaisuudessaan suodatinlevyjen pinnoille. (Neufeld 2011.)

Mekaaniselta toiminnaltaan precoat käyttäytyy kuten varsinainen suodatinlevy. Koonpuristumattomista ja epäsäännöllisen muotoisista partikkeleista koostuva huokoinen materiaali muodostaa ideaalilanteessa yhtenäisen kerroksen suodatinlevyille. Kuitenkin esimerkiksi vaihtelut apuainesuspension virtauksessa voivat aiheuttaa epätasaisuutta precoatoin muodostumisessa. Halkeamat precoatissa saattavat aiheuttaa tukkeumia suodatinlevyillä kiintoaineen partikkeleiden päästessä siitä tällöin läpi. (Cheremisinoff 1998: 49.)

5 Koemenettelyt

Mildola Oy:n tuotantolaitoksella kokeiden tarkoituksena oli selvittää happoaktivoidun selluloosan hyödyt rypsiöljyn valkaisu- ja suodatusprosessissa. Selluloosalla oli tarkoitus korvata piimaa suodatinlevyjen esipäällystyksessä. Esipäällystys muodostaisi suodatinlevyjen pinnalle hyvin läpäisevän kerroksen, jolloin suodattimien vaihtovälejä oltaisiin voitu pidentää. Lisäksi varsinaisen valkaisumaan tarve olisi vähentynyt, koska osa adsorptiosta tapahtuisi vasta suodatinlevyjen pinnalla valkaisureaktorin jälkeen. Selluloosakerros helpottaisi myös suodatuskakun irrotusta ja vähentäisi levyjen pesutarvetta. Toisaalta selluloosan käyttö toisi yhden prosessivaiheen lisää, sillä levyt pitäisi päällystää jokaisen suodatusjakson jälkeen. (Oksanen 2012.)

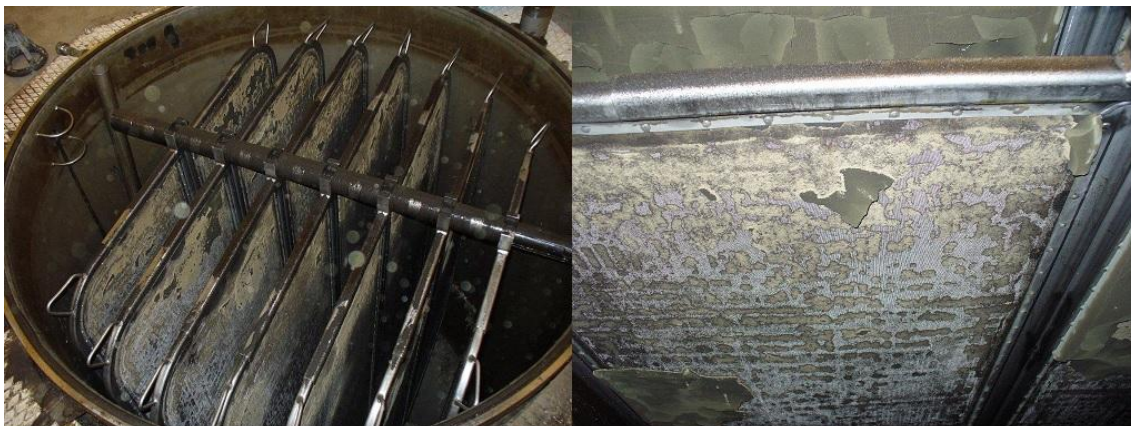
5.1 Precoat-in toteutus tehtaalla

Valkaisumaan suodatuksessa käytössä oli kaksi painelehtisuodatinta, joista toiselle tehtiin selluloosa-precoat. Suodattimesta poistettiin joka toinen suodatinlevy, jotta muodostuvalla kiintoainekakulla olisi riittävästi tilaa kasvaa. Levyjen poiston seurauksena suodatuspinta-ala väheni noin 17 m²:iin. Suodatinlevyille lisättävän selluloosan määrä oli 25 kg. Precoat suoritettiin kuvan 2 mukaisesti virtausnopeudella 0,45 m³/m²h, jolloin selluloosakerros muodostui tasaisesti suodatinlevyjen pinnoille (kuva 3).



Kuva 3. Puhtaat suodatinlevyt ennen precoat-in toteutusta ja sen jälkeen, jolloin selluloosakerros on muodostunut levyjen pinnoille.

Suodatus jouduttiin kuitenkin keskeyttämään kahden tunnin kuluttua suodatuksen aloituksesta painehäviön noustessa noin 2,8 baariin. Tarkasteltaessa muodostunutta kakua näytti siltä, että selluloosa olisi liimautunut levyjen pintaan (kuva 4). Höyrykuivauksessa (märkä höyry) höyry lauhtuu suodattimessa, jolloin se saattoi vaikuttaa selluloosan huokoisuuteen, minkä johdosta öljyn virtaus selluloosakerroksen läpi olisi vaikeutunut.



Kuva 4. Suodatinlevyt ensimmäisen precoat-kokeen jälkeen.

5.2 Selluloosan syöttö öljyn sekaan

Precoat-kokeilun jälkeen aloitettiin selluloosan lisäys suoraan valkaisureaktoriin, jolloin voitaisiin huomata sen vaikutus öljyn väriarvoihin sekä painehäviön muodostumiseen suodattimella. Kokeet pyrittiin suorittamaan tasalaatuisella öljyllä valkaisumaan syötön ollessa 1,0 % öljyn määrästä. Selluloosaa syötettiin valkaisimelle käsin noin 3 kg puolen tunnin välein (0,1 % öljyn määrästä). Mikäli väri pysyi alle sallitun raja-arvon, seuraavaan suodatuskokeeseen vähennettiin valkaisumaan määrää 0,1 %-yksikköä selluloosan syötön pysyessä 0,1 %:ssa. Suodatuksen aikana öljyn väriä seurattiin tunnin välein spektrofotometrillä (liite 1), ja tuloksia verrattiin ennen kokeita mitattuihin väriarvoihin.

Ensimmäisten kolmen kokeen (valkaisumaan pitoisuudet 1,0 %, 0,9 % ja 0,8 %) aikana öljyn väriarvot pysyivät lähes muuttumattomina (liite 1) ja painehäviö (1,3 bar) oli keskimäärin noin 0,5 baaria normaalia suodatusta pienempi (liite 2). Liitteestä 2 voidaan myös huomata öljypumpun kierroslukujen vaihtelut aina selluloosaa lisättäessä, jolloin kiintoaineen huokoisuus lisääntyi. Lisäksi muodostunut suodatuskakku irtosi levyiltä helpommin. Painehäviön osalta suodatusaikaa oltaisi voitu lisätä, mikäli suodatinlevyjen välinen tilavuus olisi sallinut paksummat suodatinkakut kyseisillä bentoniitin määrittä.

Ennen seuraavaa koetta puhdistettavan öljyn laatu oli muuttunut huonommaksi, jolloin valkaisumaan syöttö oli 1,4 %. Bentoniitin pitoisuus laskettiin kuitenkin kokeen ajaksi 0,7 %:iin ja selluloosan syöttö pidettiin 0,1 %:ssa, mutta kuten liitteestä 1 voidaan nähdä, öljyn väriarvot nousivat lähes välittömästi bentoniitin syötön vähennettyä. Myös

seuraavien kokeiden aikana (valkaisumaapitoisuus 1,0 % ja 0,8 %) väriarvot nousivat välittömästi yli sallittujen raja-arvojen (maksimiabsorbanssiarvo aallonpituudelle λ -550 on 0,013 ja λ -460 on 0,085), ja kokeet päätettiin keskeyttää, koska prosessoitava raakaöljy oli hyvin epätasalaatuista, eikä vertailukelpoisia tuloksia oltaisi näin ollen saatu. Tehtyjen kokeiden perusteella selluloosan käytöllä ei myöskään nähty riittävän suurta hyötyä, jotta kokeita olisi myöhemmin jatkettu. Tehtaan vuosihuollon aikana osoittautui lisäksi, että selluloosa oli palanut valkaisureaktorin putkistojärjestelmän sisäpinnoille, mikä myöhemmin olisi mahdollisesti huomattu esimerkiksi vähentyneenä öljyn virtauksena järjestelmässä.

5.3 Koejärjestelyt laboratoriossa

Tehtaalla suoritettujen kokeiden jälkeen koetoimintaa päätettiin jatkaa Metropolian bioprosessitekniikan laboratoriossa. Kokeiden tarkoituksena oli selvittää selluloosan vaikutus rypsiöljyn suodatuksessa kuluvaan aikaan sekä valkaisussa tapahtuvaan värin absorbanssin muutokseen yhdessä bentoniitin kanssa. Saatujen tulosten perusteella pyrittiin optimoida ideaaliset prosessiolosuhteet, joiden avulla voitiin myös arvioida prosessin kustannuksia tehdasmittakaavaan skaalattuna. Laboratoriossa rypsiöljyn valkaisukäsittely toteutettiin kuumahauderavistelijalla ja suodatusprosessi imusuodatuksena Büchner-suppilolla ohuen suodatinkankaan läpi (kuva 5).



Kuva 5. Laboratoriokokeissa käytetty Büchner-suppilo.

Laboratoriokokeissa pyrittiin simuloimaan mahdollisimman tarkasti tehtaalla käsiteltävän kasviöljyn olosuhteita. Kokeissa käytettiin tehtaalla separoitua ja kuivattua öljyä, jolle valkaisukäsittely tehtiin kuumahauderavistelijassa, jonka lämpötila pidettiin 85 °C:ssa ja kierrosnopeus 150 rpm:ssä. 100 ml:aan raakaöljyä lisättiin koesuunnitelman (taulukko 1) mukaiset määrät bentoniittia ja selluloosaa ja seoksia käsiteltiin ravistelijassa noin yksi tunti. Valkaisukäsittely tehtiin ilman lisättyä vettä ja sitruunahappoa, jolloin käsittely oli niin sanottu kuivavalkaisu, joka tehtiin kuitenkin normaalissa ilmanpaineessa. Valkaisukäsitelty öljy suodatettiin 0,4 baarin alipaineessa piimaalla päällystetyn suodatinkankaan läpi. Kokeiden vasteina saatiin suodatukseen kulunut aika sekä värin absorbanssit aallonpituuksilla 460 nm ja 550 nm. Kokeet tehtiin usean päivän aikana satunnaisessa järjestyksessä. Satunnaistamisella varmistetaan tulosten tilastollinen riippumattomuus (Montgomery 2001: 11).

6 Matemaattiset menetelmät

6.1 Koesuunnitelma öljyn alipainesuodatuksessa

Laboratoriossa suoritetuille suodatuskokeille valittiin faktoriaalinen CCF-koesuunnitelma (central composite face-centered), joka sisältää 2^2 -koesuunnitelman ja keskipistekokeiden lisäksi niin sanotut aksiaalikokeet. Lisäpisteissä tehdyt kokeet mahdollistavat mallin epälineaarisuuden arvioinnin sekä kvadraattisten vaikutusten estimoinnin. CCF-koesuunnitelmassa tähtipisteet ovat koealueen sisällä ja määritettyjen muuttujien tasojen välissä. (Box & Draper 2007: 20; Taavitsainen 2011.)

Koesuunnitelman suunnittelumuuttujina käytettiin selluloosan ja bentoniitin pitoisuuksia. Vastemuuttujiksi valittiin suodatukseen kulunut aika sekä suodoksen värin absorbanssi kahdella eri aallonpituudella. Laboratoriokokeissa selluloosan ja bentoniitin pitoisuudet määritettiin tehtaalla käytettävien pitoisuuksien mukaan, minkä perusteella määräytyi siten myös käytettävä koealue.

Taulukko 1. Laboratoriokokeissa käytetty koesuunnitelma, jossa selluloosan ja bentoniitin pitoisuudet sekä niiden arvot koodatuissa yksiköissä.

Koe #	Selluloosa (%)	Bentoniitti (%)	Selluloosa	Bentoniitti
1	0	0,5	-1	-1
2	0	1	-1	1
3	0,15	0,5	1	-1
4	0,15	1	1	1
5	0,075	0,75	0	0
6	0,075	0,75	0	0
7	0,075	0,75	0	0
8	0	0,75	-1	0
9	0,15	0,75	1	0
10	0,075	0,5	0	-1
11	0,075	1	0	1
12	0	0,5	-1	-1
13	0	1	-1	1
14	0,15	0,5	1	-1
15	0,15	1	1	1
16	0,075	0,75	0	0
17	0,075	0,75	0	0
18	0,075	0,75	0	0
19	0	0,75	-1	0
20	0,15	0,75	1	0
21	0,075	0,5	0	-1
22	0,075	1	0	1

Koesuunnitelmassa olevien muuttujien arvot voidaan ilmaista koodatuissa yksiköissä (taulukko 1), jolloin kukin suunnittelumuuttuja saa arvon +1 tai -1. Arvot kuvaavat muuttujan määriteltä ylä- ja alarajaa (taulukko 2), ja koesuunnitelmassa on mukana kaikki kahden muuttujan yhdistelmävaihtoehdot. Keskipisteissä tehdyt kokeet saavat koodatuissa yksiköissä arvon 0 sekä aksiaalikokeissa toinen muuttujista saa vuorollaan arvon 0. Tilastollisen analysoinnin kannalta koodatut arvot ovat vertailukelpoisempia kuin fysikaalisissa yksiköissä olevat arvot, jolloin niiden tulkinta on helpompaa (Montgomery 2001: 72). Kokeiden toistettavuuden tutkimiseksi tehtiin kolme toistokoetta keskipisteissä. Koevirheen selvittämiseksi tehtiin lisäksi rinnakkaiset kokeet jokaisesta suodatuksesta.

Taulukko 2. Muuttujien selluloosa ja bentoniitti määritetyt ylä- ja alarat sekä keskipiste ja vaihteluväli (arvot pitoisuuksia, massa-%).

	Selluloosa	Bentoniitti
Alaraja	0 %	0,50 %
Yläaraja	0,15 %	1 %
Keskipiste	0,075 %	0,75 %
Vaihteluväli	0,15 %-yks.	0,5 %-yks.

Koesuunnitelman tulokset analysoitiin MS Excelin regressioanalyysillä, yhteensopimattomuustesteillä sekä vastepintojen avulla. Regressioanalyysin tarkoituksena on löytää muuttujien välillä mahdollisesti vallitseva yhteys vastemuuttujiin ja kuvata sitä matemaattisen mallin avulla. (Holopainen & Pulkkinen 2008: 261.)

Yhteensopimattomuustestin voi tehdä mille tahansa regressiomallille, jossa koevirhe on tiedossa. Yhteensopimattomuudella tarkoitetaan sitä, että todellinen muuttujien riippuvuus on monimutkaisempaa kuin mitä malli kykenee selittämään. Sillä siis tutkitaan mallin sopivuutta saatuihin tuloksiin. (Taavitsainen 2011.)

Koska koesuunnitelman faktoreilla on vain kaksi tasoa, se ei pysty mitenkään kuvailemaan mallin epälineaarisuutta. Vastepintamenetelmällä kuvataan vasteen riippuvuutta siihen vaikuttavista muuttujista, jotka ovat yleensä toisen asteen polynomeja. Tavoitteena on löytää sellainen muuttujien kombinaatio, joka optimoi vasteen. Vastepintamenetelmään liittyy tavallisesti sen tarkastelu graafisesti. (Montgomery 2001: 427; Taavitsainen 2011.)

6.1.1 Haluttavuus

Monilla tuotteilla on usein monia kriteerejä, joilla sen hyvyttä voidaan arvioida. Suodatuskokeista saatiin kolme vastetta, joiden samanaikaisella optimoinnilla pyrittiin löytämään tasapaino vasteiden välille. Optimointi on tarpeellista, jos vasteilla on erilainen haluttavuus tuotteen laadun kannalta. Kokeilla määritetyistä vasteista painotettiin suodatuksen kulunutta aikaa, sillä öljyn valkaisukäsittely laboratorio-olosuhteissa ei ollut toivotun tehokas. Lisäksi suodatetut öljynäytteet eivät olleet riittävän homogeenisia, jotta luotettavia tuloksia oltaisiin saatu spektrofotometrillä tehdyillä värin absorbanssien mittauksilla.

Vasteiden samanaikainen optimointi on mahdollista haluttavuusfunktiota käyttäen. Siinä jokainen vasteen arvo saa haluttavuusarvon väliltä 0–1, jossa 1 vastaa täydellistä tuotetta ja 0 tuotetta, joka ei ole enää hyväksyttävää. Jokaisesta vasteesta saadusta haluttavuusfunktiosta muodostetaan kokonaishaluttavuus käyttäen niiden geometrista keskiarvoa, jolloin kokonaishaluttavuus on nolla, kun jonkin yksittäisen vasteen haluttavuus on nolla. (Derringer & Suich 1980: 215.)

Ajan ja värien absorbanssin haluttavuus (D) saatiin käyttämällä yhtälöä (1)

$$D = \frac{1}{1 + e^{-\frac{y-a}{b}}}, \quad (1)$$

jossa y on kuvaajan x-akseli eli vasteen arvo, b on kulmakerroin ja a on arvo, joka vaiuttaa haluttavuuden raja-arvoihin.

Vasteiden merkitsevyys kokonaishaluttavuudessa toteutettiin painottamalla vasteita halutuilla kertoimilla. Painotuksessa käytettiin yhtälöä (2)

$$D = (d_1^{p_1} \times d_2^{p_2} \times d_3^{p_3})^{1/\sum p_i}, \quad (2)$$

jossa d on vasteen arvo ja p on painotuskerroin.

6.1.2 Tilastollisen analyysin tunnusluvut

Regressioanalyysimakron antamasta tulosteesta voidaan tarkastella mallin hyvyttä ja muita tarpeellisia tietoja. Yksi tapa arvioida ennusteen luotettavuutta on mallin selitysaste R^2 , joka on korrelaatiokertoimen R toinen potenssi. Selitysaste ilmaisee, kuinka monta prosenttia vastemuuttujan y_1 arvojen vaihtelusta voidaan selittää suunnittelu-
muuttujien x_1 ja x_2 avulla. Mallia, jonka selitysaste on lähellä 100 %, voidaan pitää hyvänä. (Holopainen & Pulkkinen 2008: 277–278; Taavitsainen 2011.)

Makro laskee automaattisesti myös mallin sekä kertoimien merkitsevyystason eli hylkäämisvirheen todennäköisyyden, jota sanotaan p-arvoksi. Mitä pienempi on p-arvo, sitä varmemmin havaittu ero on todellinen eikä sattuman vaikutusta. Tavanomaisesti tulos on tilastollisesti merkitsevä kun p-arvo on pienempi kuin 0,05. (Holopainen & Pulkkinen 2008: 177.)

Mallin yhteensopimattomuuden (lack of fit) testauksessa lasketaan F-testisuure ja sitä vastaava p-arvo. Huomattavasti ykköstä suurempi F:n arvo merkitsee yhteensopimattomuutta ja vastaavasti F:n ollessa huomattavasti ykköstä pienempi malli on ylisopiva. F-testisuureen p-arvo 0,05:n merkitsevyystasolla tulee olla suurempi kuin 0,05, jolloin malli ei ole kuitenkaan merkitsevästi yhteensopimaton tai ylisopiva. (Box & Draper 2007: 63; Taavitsainen 2011.)

6.2 Kakkuvastuskokeet

Koesuunnitelman pohjalta tehtyjen kokeiden perusteella valittiin kolme erilaista öljy-kiintoaine-seossuhdetta (taulukko 3), joiden avulla tutkittiin muodostuvan kiintoainekerroksen huokoisuutta ja suodatusnopeutta. Vakiopaineessa tehtyjen kokeiden perusteella voitiin myös määrittää suodatuskakun muodostavan kiintoaineen ominaisvastus (α) sekä suodatinväliaineen vastus (R_m). Eri paineilla tehdyillä suodatuskokeilla oltaisiin lisäksi voitu määrittää kakun perusominaisvastus ja kokoonpuristuvuus, jos selluloosan ominaisuuksia oltaisiin haluttu tutkia vielä tarkemmin. Kakkuvastuskokeilla määritetyt arvot ovat hyödyllisiä esimerkiksi kehitettäessä prosessiolosuhteita neste-kiintoainerotuksessa. (Cheremisinoff 1998: 60–64; Suotopuristin 2010.)

Taulukko 3. Kakkuvastuskokeissa käytettyjen näytteiden selluloosa- ja bentoniittipitoisuudet.

Näyte #	Selluloosa	Bentoniitti
1	0 %	1 %
2	0,15 %	1 %
3	0,075 %	0,75 %

Kullekin näytteelle tehtiin valkaisukäsittely kuumahauderavistelijassa 85 °C:n lämpötilassa, kuten edellisissä kokeissa. Näytteet suodatettiin 100 ml:n erissä 20 ml kerrallaan Büchner-suppilolla ja suodatusaika mitattiin 20 ml:n välein.

K_p ($K/2$ on kulmakerroin) ja B (leikkauspiste y-akselilla) saatiin käyttämällä Excelin funktioita Slope ja Intercept. Näistä saatiin edelleen α yhtälöstä (3)

$$K_p = \frac{c \times \alpha \times \eta}{A^2 \times \Delta p}, \quad (3)$$

jossa c on suodoksen tiheys, α on kakkuvastus, η on viskositeetti, A on suodattimen pinta-ala ja Δp on paine-ero suodatinmateriaalin yli. R_m saatiin yhtälöstä (4)

$$B = \frac{R_m \times \eta}{A \times \Delta p}, \quad (4)$$

jossa R_m on suodatinmateriaalin vastus, η on suodoksen viskositeetti, A on suodattimen pinta-ala ja Δp on paine-ero suodatinmateriaalin yli.

7 Tulokset

7.1 Koesuunnitelman tulosten analysointi

Saaduista tuloksista (liite 3) tehtiin regressioanalyysi ja yhteensopimattomuustesti jokaiselle vastemuuttujalle ja jokaisesta vasteesta muodostettiin graafinen vastepinta. Vasteiden regressioanalyysit tehtiin poistamalla yksitellen ei-merkitsevät tekijät, jolloin lopullisiin malleihin saatiin vain merkitsevät muuttujat. Yhteensopimattomuustestissä tarvittavien suureiden laskemiseen tarvittavat arvot sekä laskukaavat ovat esitettynä liitteessä 4. Vastepinnoissa muuttujien arvojen vaihteluväliksi valittiin alue, joka on seluloosan ja bentoniitin pitoisuuksien suhteen 1,5-kertainen molempiin suuntiin, jolloin malli ennustaa myös koealueen ulkopuolelle. Vastepintakuvissa muuttujien pitoisuudet on esitetty koodatuissa arvoissa.

7.1.1 Aika

Taulukossa 4 on regressioanalyysin ja yhteensopimattomuustestin tulokset suodatuksessa kuluneelle ajalle. Ajan graafinen vastepinta on esitettynä kuvassa 6.

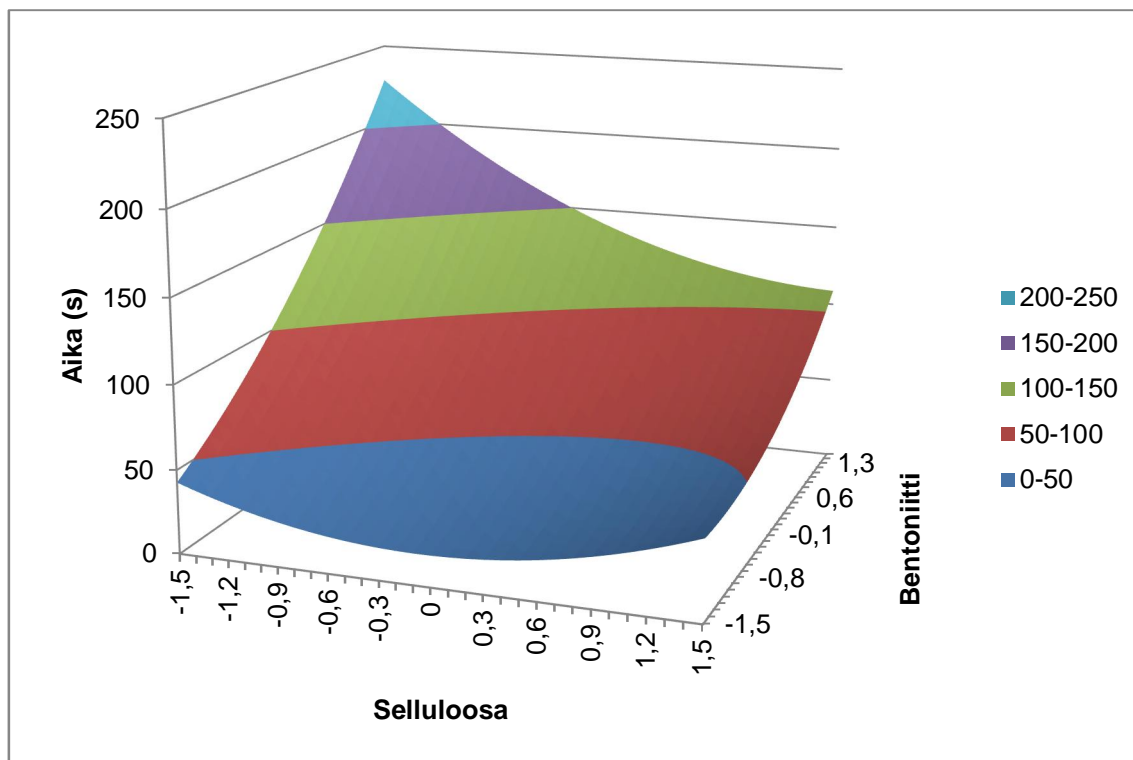
Taulukko 4. Suodatuksessa kuluneen ajan regressioanalyysin sekä yhteensopimattomuustestin tulokset.

Selitysaste, R^2	0,981		
Residuaalien keskivirhe	5,78		
F-arvo	163		
p-arvo	3,80E-13		
F_{LOF}	2,79		
p_{LOF}	0,0724		
	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>P-value</i>
Intercept	61,2	2,10	2,69E-15
Selluloosa	-18,9	1,67	4,70E-09
Bentoniitti	40,9	1,67	4,07E-14
Selluloosa × bentoniitti	-13,8	2,04	4,87E-06
(Selluloosa) ²	11,9	2,57	0,000287
(Bentoniitti) ²	8,36	2,57	0,004997

Käyttämällä merkitsevyystasona 0,05:ttä malliin saatiin jokainen koesuunnitelman mukainen tekijä:

$$\text{Aika (s)} = 61,2 - 18,9 \times (\text{selluloosa}) + 40,9 \times (\text{bentoniitti}) - 13,8 \times (\text{selluloosa}) \times (\text{bentoniitti}) + 11,9 \times (\text{selluloosa})^2 + 8,36 \times (\text{bentoniitti})^2$$

Mallin merkitsevyystason p-arvoksi saatiin $3,80e^{-13}$, minkä mukaan malli on tilastollisesti erittäin merkitsevä. Saadun selitysasteen mukaan ajan vaihtelusta noin 98 % voidaan selittää selluloosan ja bentoniitin avulla. Mallin yhteensopimattomuustestin F-testisuureen arvoksi saatiin 2,79 ja vastaavaksi p-arvoksi 0,0724, jolloin mallissa on kuitenkin lievää yhteensopimattomuutta.



Kuva 6. Suodatuksessa kuluneen ajan vastepintakuva.

Ajan vastepintakuvasta voidaan huomata, että suodatus on hitainta suurimmilla bentoniitin pitoisuuksilla ilman lisättyä selluloosaa. Vastaavasti suodatus on nopeinta pienillä bentoniitin pitoisuuksilla sekä riittäväällä selluloosan annostelulla.

7.1.2 Punainen väri

Taulukossa 5 on esitetty regressioanalyysin sekä yhteensopimattomuustestin tulokset värille aallonpituudella 550 nm. Värin vastepinta on esitettyinä kuvassa 7.

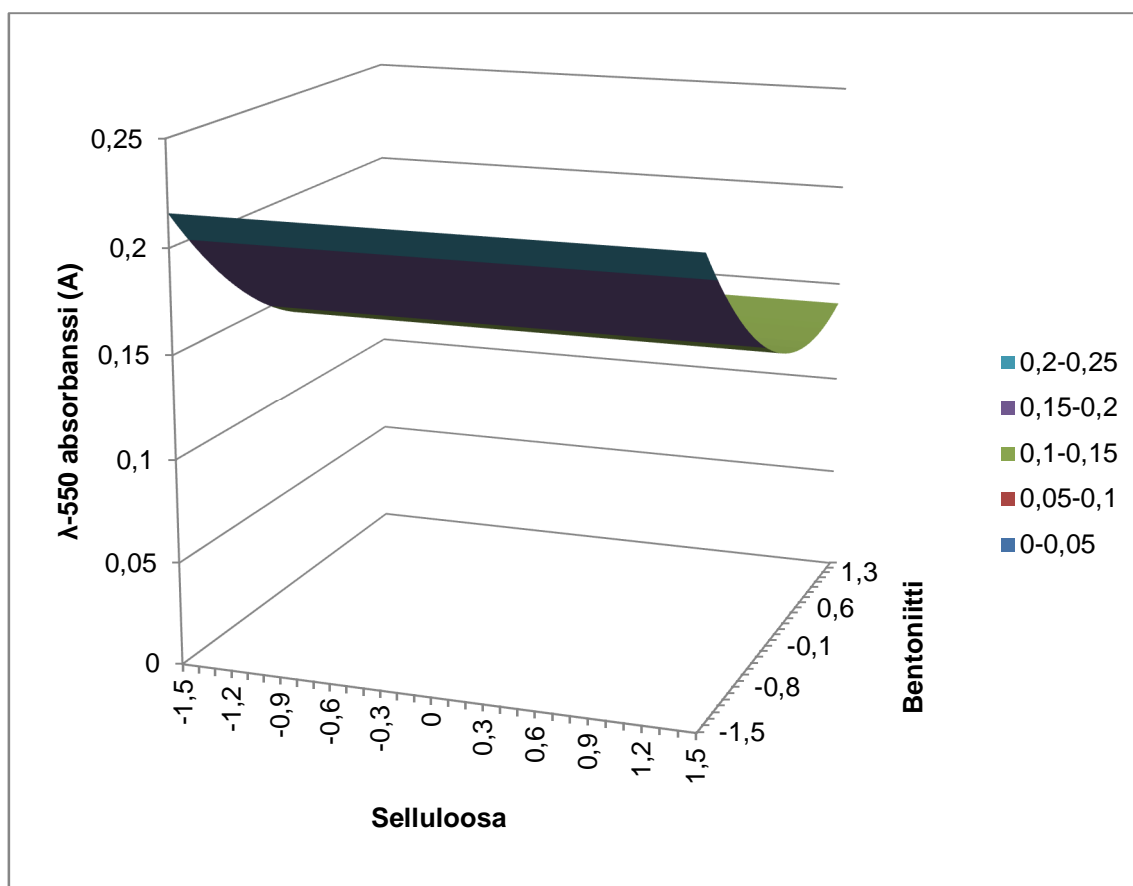
Taulukko 5. Punaisen värin muutoksen regressioanalyysin sekä yhteensopimattomuustestin tulokset.

Selitysaste, R^2	0,611		
Residuaalien keskivirhe	0,0174		
F-arvo	14,9		
p-arvo	0,00013		
F_{LOF}	1,28		
p_{LOF}	0,345		
	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>P-value</i>
Intercept	0,143	0,00551	2,51E-16
Bentoniitti	-0,0254	0,00503	7,02E-05
(Bentoniitti) ²	0,0154	0,00746	0,0535

Punaisen värin termeistä ainoastaan bentoniitti oli merkitsevä. Bentoniitin kvadraattinen eli neliöllinen vaikutus oli lähellä tilastollisesti merkitsevää termiä, mutta se otettiin kuitenkin mukaan malliin:

$$\text{Väri 550 nm (A)} = 0,143 - 0,025 \times (\text{bentoniitti}) + 0,015 \times (\text{bentoniitti})^2$$

Punaisen värin F-suureen p-arvoksi saatiin $1,30 \times 10^{-4}$, joten mallia voidaan pitää tilastollisesti merkitseväenä. Mallin selitysasteen perusteella vain noin 60 % punaisen värin absorbanssin muutoksesta selittyy muuttujien avulla, joten malli ei ole kovinkaan hyvä. Yhteensopimattomuustestin perusteella mallissa ei ole kuitenkaan merkittävää yhteensopimattomuutta.



Kuva 7. Punaisen värin vastepintakuva.

Vastepintakuvasta voidaan nähdä bentoniitin vähäinen vaikutus punaisen värin absorbanssin muutokseen.

7.1.3 Keltainen väri

Regressioanalyysin ja yhteensopimattomuustestin tulokset värille aallonpituudella 460 nm on esitetty taulukossa 6 sekä mallin antama vastepinta kuvassa 8.

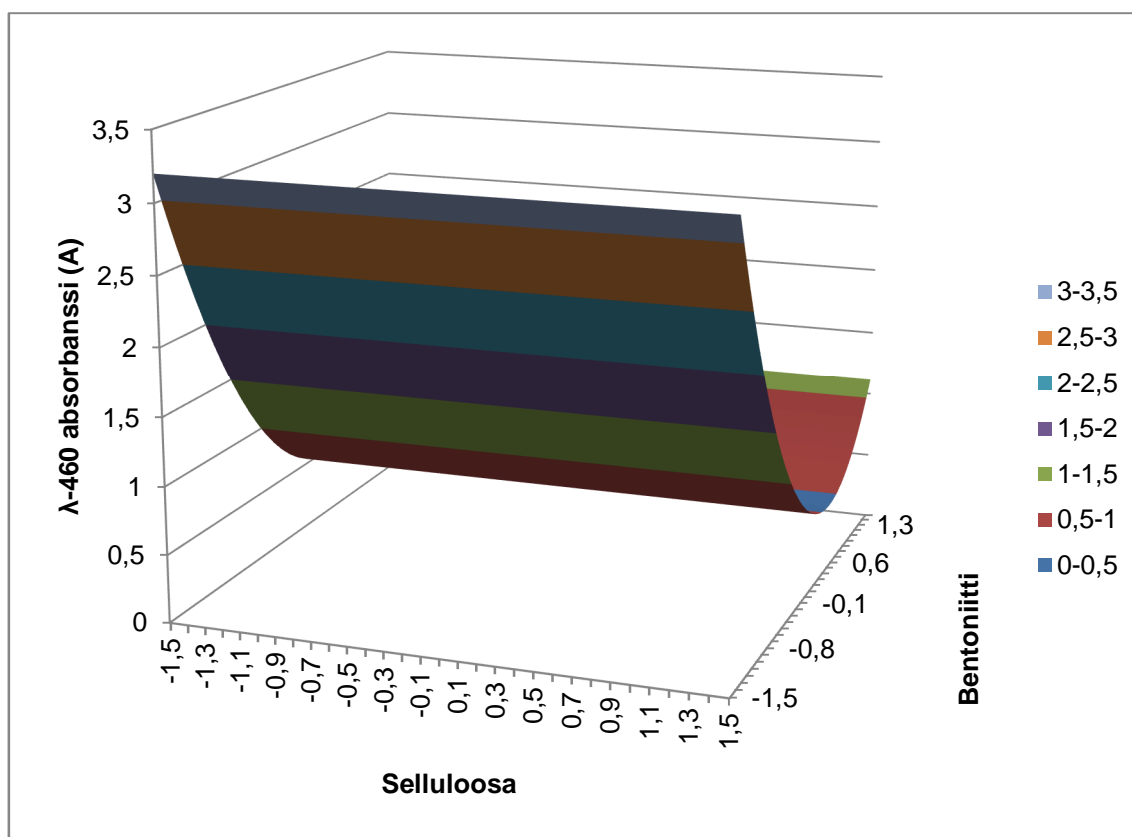
Taulukko 6. Keltaisen värin regressioanalyysin ja yhteensopimattomuustestin tulokset.

Selitysaste, R^2	0,804		
Residuaalien keskivirhe	0,325		
F-arvo	39,0		
p-arvo	1,88E-07		
F_{LOF}	1,99		
p_{LOF}	0,143		
	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>P-value</i>
Intercept	0,660	0,103	3,64E-06
Bentoniitti	-0,695	0,094	5,04E-07
(Bentoniitti) ²	0,666	0,139	0,000127

Myös keltaisen värin osalta ainoastaan bentoniitti ja bentoniitin kvadraattinen vaikutus otettiin mukaan malliin molempien termien ollessa erittäin merkitseviä:

$$\text{Väri 460 nm (A)} = 0,660 - 0,695 \times (\text{bentoniitti}) + 0,666 \times (\text{bentoniitti})^2$$

Regressiomallin p-arvoksi saatiin 1,88e-07, joten malli on tilastollisesti merkitsevä. Mallin selitysaste on myös varsin hyvä, eikä mallissa ole merkittävää yhteensopimattomuutta, ja se sopii saatuihin tuloksiin.



Kuva 8. Keltaisen värin vastepintakuva.

Keltaisen värin absorbanssin vastepintakuvasta voidaan huomata bentoniitin suurempi vaikutus keltaisen värin kuin punaisen värin muutokseen. Toisaalta liiallinen bentoniitin käyttö näyttäisi huonontavan värin poistoa öljystä, mikä saattaa selittyä myös tehtyjen mittausten herkkyydellä, jolloin suodatettavan kiintoaineen joutuminen näytteisiin vaikutti mittaustuloksiin.

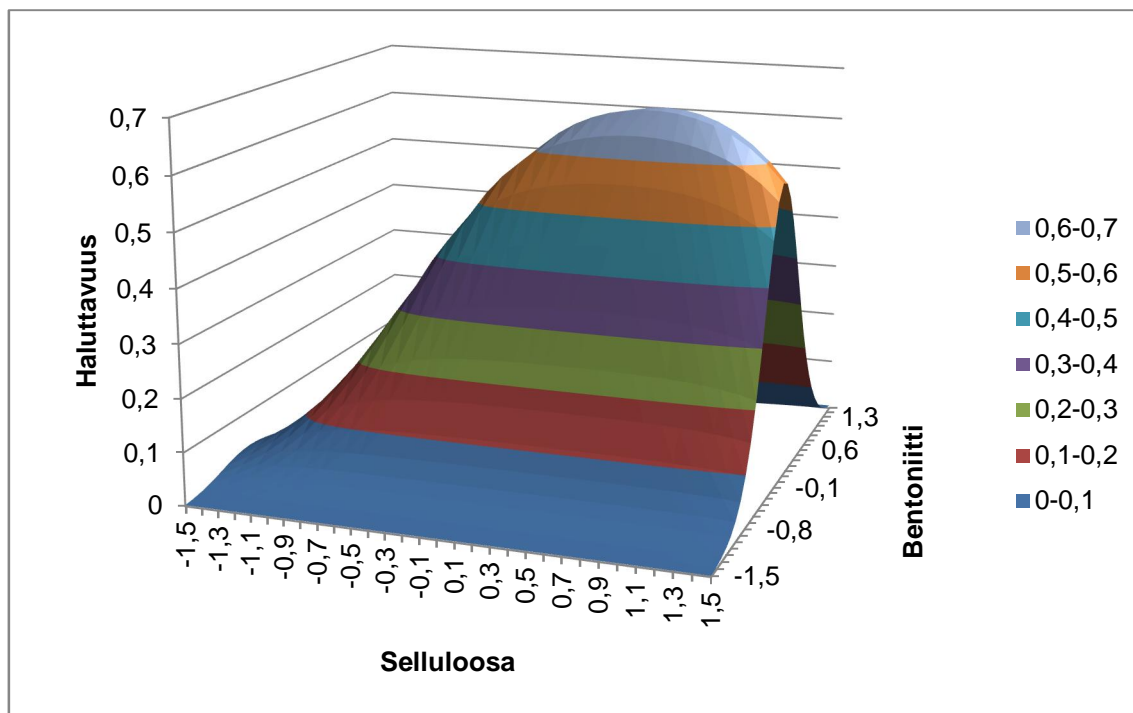
7.2 Haluttavuusvastepinta

Liitteessä 5 on suodatuskokeista saatujen tulosten perusteella määritetyt haluttavuusfunktiot jokaiselle vasteelle sekä näistä muodostetut yksittäisten vasteiden haluttavuuden vastepintakuvat. Taulukossa 7 on vertailtu värien absorbanssiarvoja, joiden perusteella määritettiin värien haluttavuudet.

Taulukko 7. Värien absorbanssi-arvoja kummallakin aallonpituusalueella. Raakaöljy tarkoittaa valkaisematonta kasviöljyä ja maksimiarvo tehtaalla hyväksyttävän öljyn maksimiabsorbanssi-arvoja. Taulukossa on myös tehtaalla valkaisukäsittelyn ja suodatetun öljyn absorbanssien arvot sekä laboratoriossa käsittelyn, samaa raakaöljyerää olevan suodatetun öljyn keskimääräiset absorbanssit. Prosenttiosuus tarkoittaa, kuinka monta prosenttia väriä on jäljellä lähtötilanteeseen nähden.

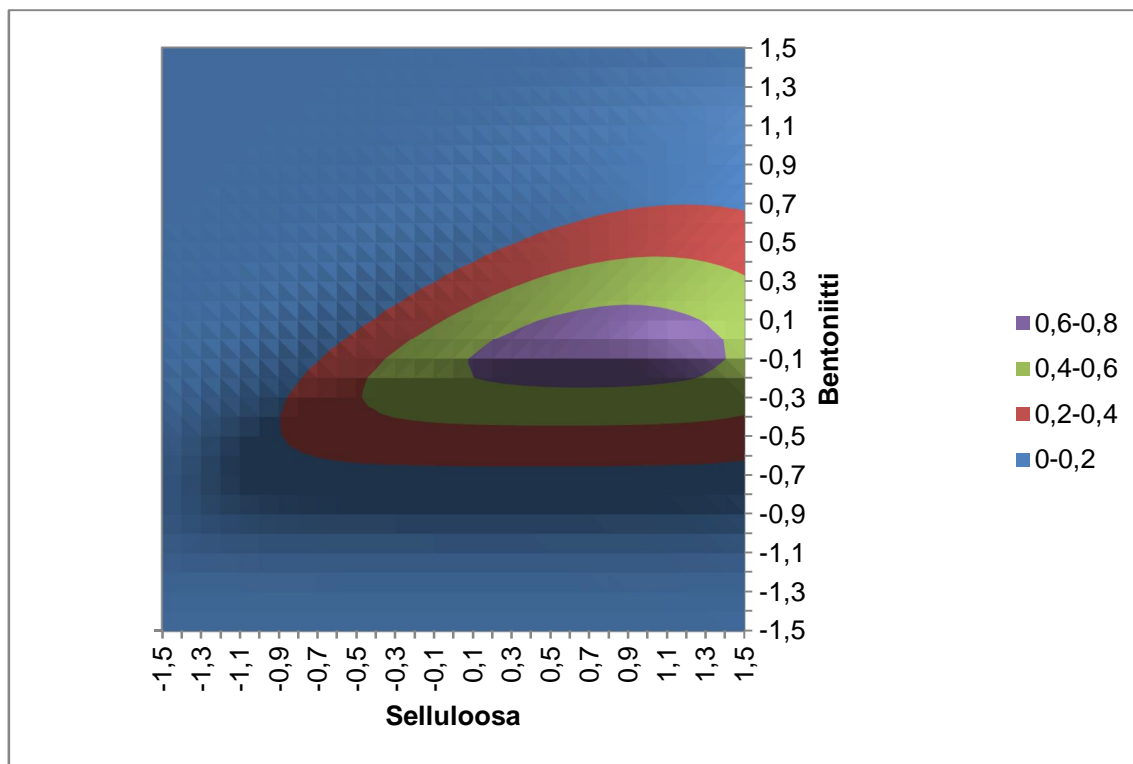
	λ -550 absorbanssi (punainen)	λ -460 absorbanssi (keltainen)
Raakaöljy	0,218	2,799
Maksimiarvo	0,013	0,085
Tehtaalla suodatettu öljy	0,006	0,059
%	2,8 %	2,1 %
Laboratoriossa suodatettu öljy	0,152	1,024
%	69,6 %	36,6 %

Kuten taulukosta 7 nähdään, värin absorbanssien prosentuaalinen osuus normaalitilanteessa on noin 2–3 % lähtöarvoista. Laboratoriossa tehdyissä suodatuksissa päästiin kuitenkin keltaisen värin osalta keskimäärin noin 35 %:iin punaisen värin jäädessä jopa noin 70 %:iin. Tehtaalla tapahtuvassa valkaisuprosessissa öljyyn lisätään vettä ja sitruunahappoa adsorption tehostamiseksi, mutta laboratoriossa tehty valkaisukäsittely oli niin sanottu kuivavalkeaisu normaalissa ilmanpaineessa, mikä saattaa selittää mitattujen väriarvojen eron. Koska valkaisukäsittely ei ollut odotetun tehokas, kummankin väri vasteen haluttavuus muodostettiin siten, että lopputuote oli hyväksyttävää jo pienillä värimuutoksilla. Aika-vasteen ollessa merkittävin tekijä lopputuotteen kannalta, sen hyväksyttävät arvot määritettiin vasta tilanteessa, jossa suodatus havaittiin selvästi riittävän nopeaksi. Ajan optimiksi valittiin mahdollisimman lyhyt suodatusaika. Kokonaishaluttavuusvastepintaa (kuva 9) muodostettaessa painotussuhteet olivat 10:5:1 järjestyksessä aika, keltainen väri ja punainen väri.



Kuva 9. Yhdistetyn haluttavuuden vastepintakuva vasteiden painotussuhteilla (10:5:1).

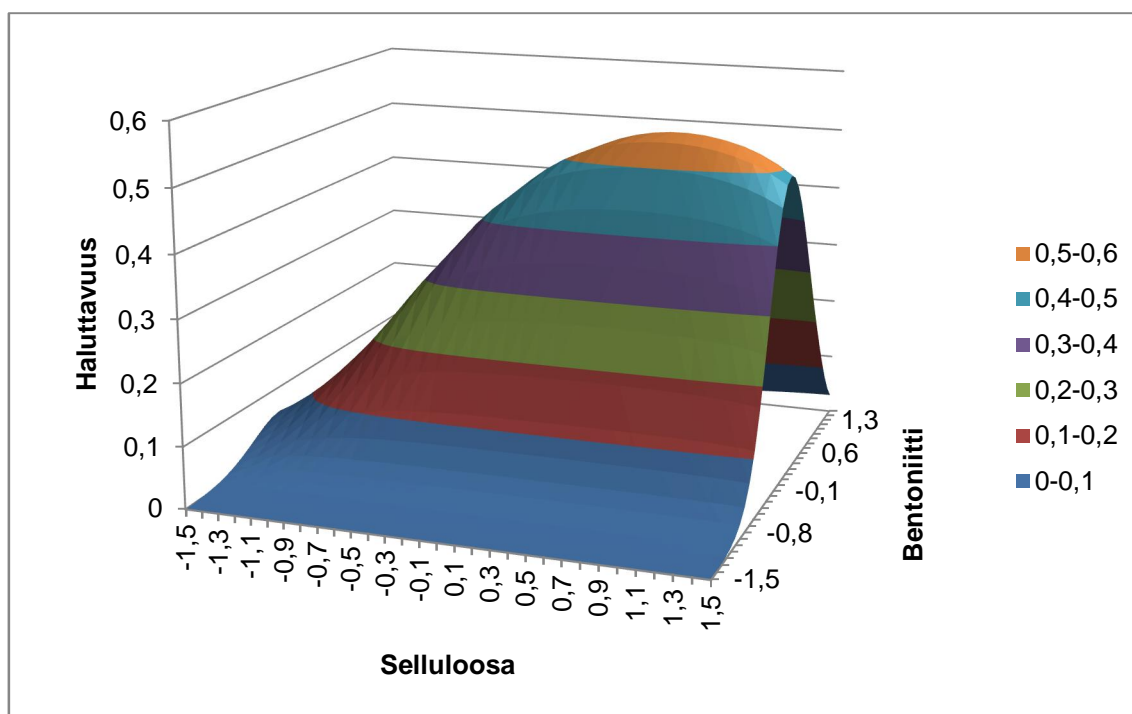
Kokonaishaluttavuudesta muodostetun vastepinnan optimiarvot olivat selluloosalle 0,7 ja bentoniitille -0,1, joilla saavutettiin parhaat haluttavuuden perusteella määritetyt arvot muuttujille. Optimipiste oli siten myös koealueen sisällä. Arvot ovat fysikaalisissa yksiköissä 0,1275 g selluloosaa sekä 0,725 g bentoniittia. Näitä arvoja hyödynnettiin myöhemmin laskettaessa kustannuksia öljyn suodatuksessa tehdasmittakaavaan skaalattuna. Kuvassa 10 on korkeuskäyrästä yhdistetyn haluttavuuden vastepinnasta.



Kuva 10. Korkeuskäyrästä kokonaishaluttavuudesta selluloosan ja bentoniitin pitoisuuksien funktiona vasteiden painotussuhteilla (10:5:1).

Korkeuskäyrästä voidaan todeta optimiolosuhteiden olevan keskimääräisissä bentoniitin pitoisuuksissa, jolloin selluloosapitoisuudeksi voi riittää jo noin 0,08 %.

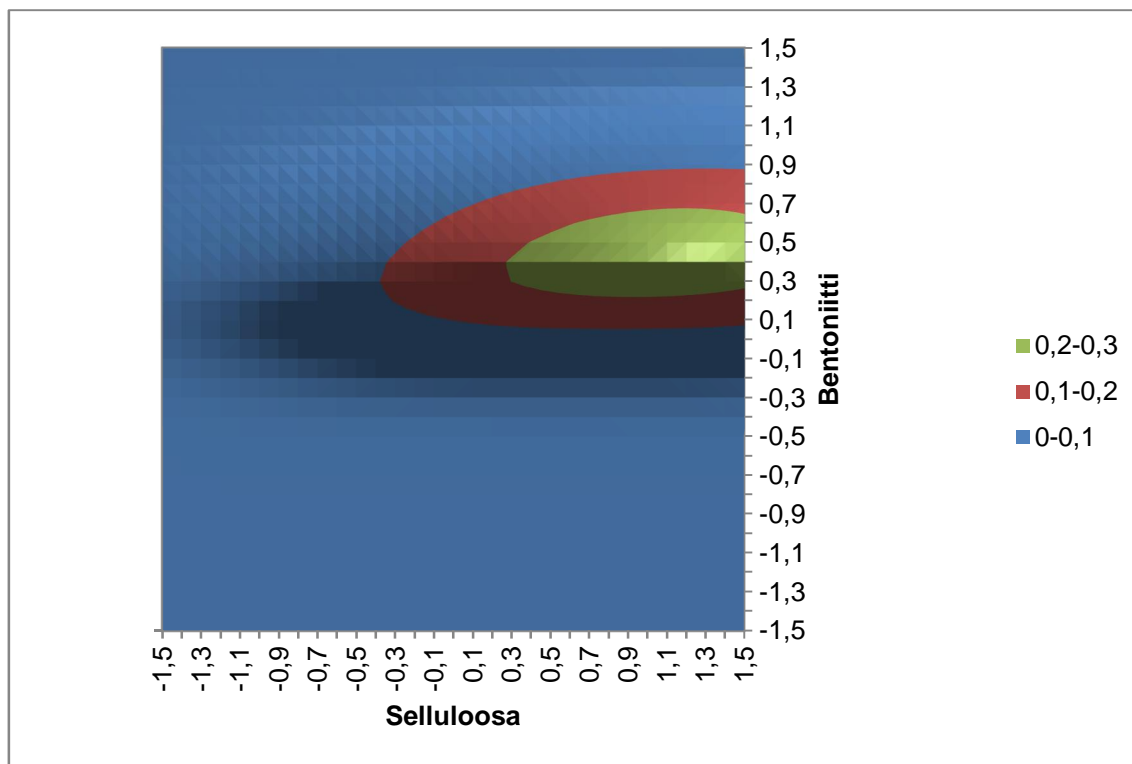
Kuvassa 11 on kokonaishaluttavuus ilman painotuksia. Kuvasta voidaan nähdä sen olevan hyvin samanlainen kuin kuvan 9 vastepinta, mutta haluttavuuden maksimiarvo on kuitenkin pienempi kuin alkuperäisillä painotuksilla saatu maksimiarvo.



Kuva 11. Yhdistetyn haluttavuuden vastepintakuva ilman painotuksia.

Vaikka optimikohta on samalla alueella kuin painotuksilla (10:5:1) saatu optimi, haluttavuus eli tuotteen laatu on kuitenkin huonompi ilman painotuksia, koska aika-vasteen merkitsevyys ei kokonaishaluttavuuden kannalta ole enää tärkein tekijä.

Kuvassa 12 on yhdistetyn haluttavuuden korkeuskäyrästä, jossa aika-vasteen haluttavuus on pidetty samana, mutta värien haluttavuudet on määritetty siten, että keltaisen sekä punaisen värin absorbanssiarvot ovat hyväksyttäviä vasta tilanteessa, jossa ne ovat selvästi muuttuneet pienemmäksi lähtötilanteeseen nähden. Keltaiselle värille optimiabsorbanssiarvoksi määritettiin noin 0,5 ja punaiselle värille noin 0,13.

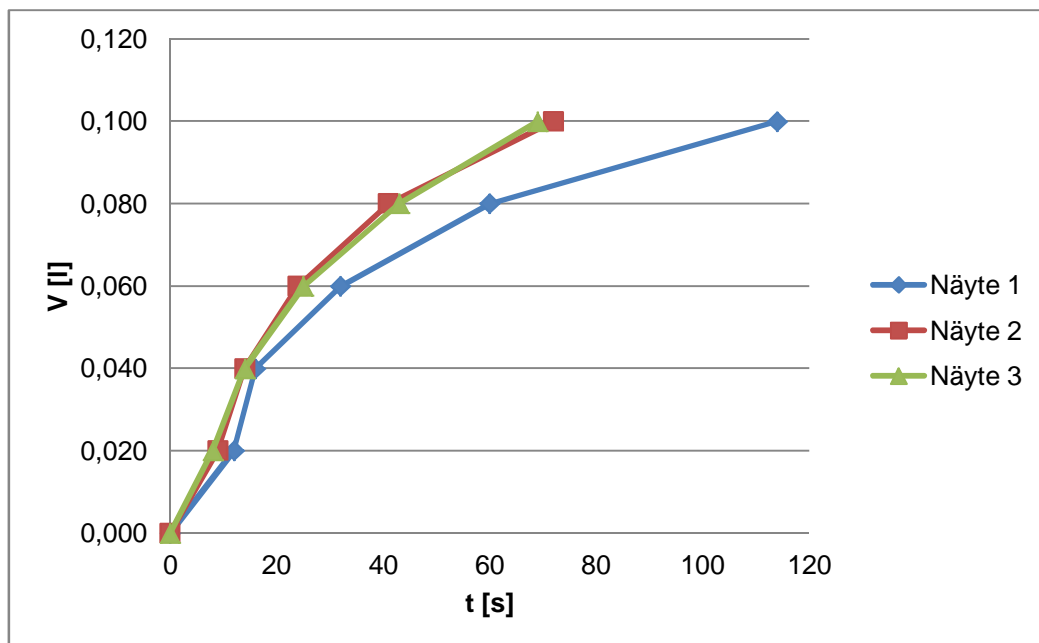


Kuva 12. Yhdistetyn haluttavuuden vastepinta korkeuskäyrästä, jossa värien absorbanssi-arvot ovat hyväksyttäviä tilanteessa, jossa ne ovat selvästi muuttuneet lähtötilanteesta.

Kuten kuvasta 12 voidaan nähdä, optimialue on suuremmissa bentoniitin pitoisuuksien arvoissa kuin edellisissä kokonaishaluttavuusvastepinnoissa, koska bentoniitin todettiin yksinään vaikuttavan öljyn väriarvoihin. Haluttavuuden maksimiarvo on kuitenkin alle 0,3 eli laadukasta tuotetta ei voida saavuttaa näillä haluttavuuksien kriteereillä, koska laboratoriossa tehty valkaisukäsittely oli tehotonta, ja regressioanalyysin perusteella määritetty punaisen värin matemaattinen malli oli varsin huono.

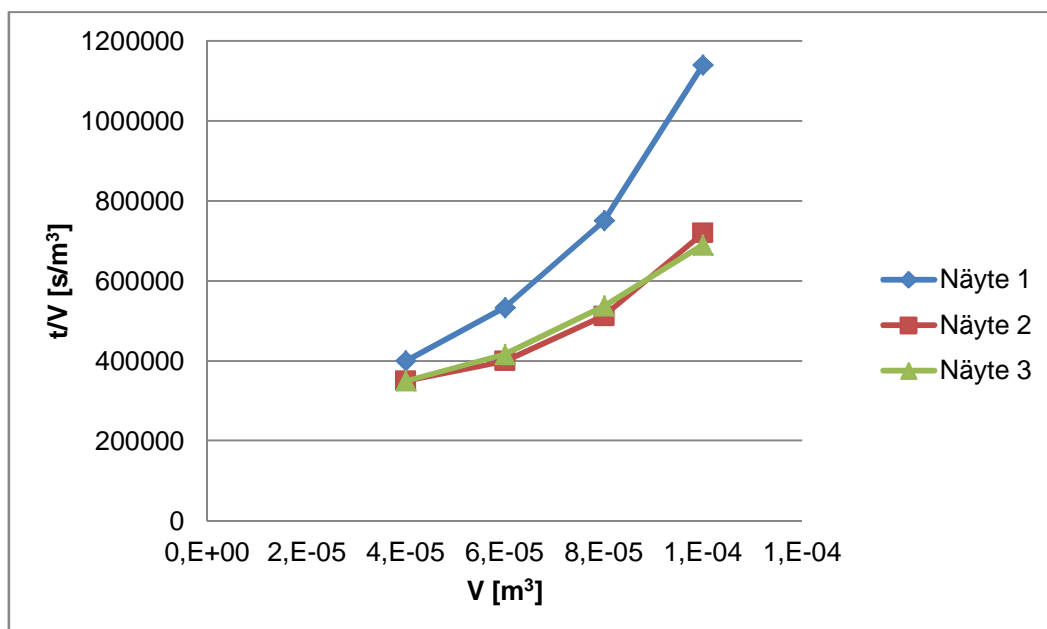
7.3 Kakkuvastus

Kakkuvastuskokeiden tulokset on esitetty liitteessä 6. Kuvassa 13 on esitetty kunkin näytteen suodostilavuus ajan funktiona.



Kuva 13. Kakkuvastuskokeiden suodostilavuudet ajan funktiona.

Kuvaajasta voidaan huomata, että 100 ml:n öljynäytteen suodatus ilman apuainetta on selvästi hitaampaa kuin näytteiden, johon apuainetta on lisätty. Kuvassa 14 on esitetty suodatusopeuden edistyminen sekunteina kuutiometriä kohden tilavuuden funktiona.



Kuva 14. Suodatusnopeuden kehittyminen kuutiometriä kohden tilavuuden funktiona.

Suodatuksen alussa kiintoaine täyttää suodattimen ja mittaus ei ole suhteessa muihin tuloksiin, joten kuvaajasta on poistettu jokaisen suodatuskokeen ensimmäinen piste. Kuvaajasta voidaan kuitenkin nähdä, että pelkkää valkaisumaata sisältävän näytteen suodatus hidastuu selvästi jyrkemmin kuin apuainetta sisältävien näytteiden.

7.4 Matemaattisten menetelmien tulosten tarkastelu

Kokeiden suunnittelussa käytettiin CCF-koesuunnitelmaa, koska koealue oli likimäärin tiedossa perustuen tehtäällä käytettäviin pitoisuuksiin. CCC-koesuunnitelmalla (central composite circumscribed) oltaisiin voitu saada kuitenkin paremmin ennustettavia arvioita koealueen ulkopuolelta sen paremman muuttujien neliöllisten vaikutusten estimoinnin ansiosta. Käytetyllä menetelmällä optimipiste määritettiin kuitenkin koealueen sisällä ja tuloksia voidaan pitää varsin luotettavina.

Kakkuvastuskokeilla saatujen tulosten perusteella lasketut suodatusnopeuden kehittymisen korrelaatiokertoimet (liite 6) ovat hyvin lähellä ykköstä, mutta kuvan 14 kuvaajasta voidaan kuitenkin nähdä muuttujien lähes eksponentiaalinen riippuvuus, eikä tehtyjen kokeiden perusteella voida tarkasti ennustaa suodatuksen jatkumista. Kuvaajasta voidaan kuitenkin päätellä, että selluloosaa sisältävän seoksen suodatusta voitaisiin jatkaa selvästi kauemmin kuin pelkkää valkaisumaata sisältävää seosta suodatusnopeuden pysyessä siedettävällä tasolla.

Eri paineilla tehdyillä suodatuskokeilla oltaisiin voitu saada arvio selluloosan kokoonpuristuvuudesta. Mikäli selluloosa olisi kokoonpuristuvaa, suodatinlevyille muodostunut precoat-kakku olisi voinut puristua kasaan, jolloin nesteen virtausta vähentävä kakkuvastus olisi kasvanut voimakkaasti ja paine-ero suodattimella noussut hyvin nopeasti suodatuksen aloituksesta.

8 Tulosten soveltaminen tehdasmittakaavaan ja kustannuslaskelmat

Laboratoriokokeilla saatuja tuloksia sovellettiin tehdasmittakaavassa tapahtuvaan suodatusprosessiin. Koetoiminnan tavoitteena oli löytää mahdollisimman nopea suodatus valkaisukäsiteltylle kasviöljylle. Vaikka laboratoriossa tehty valkaisukäsittely todettiin varsin tehottomaksi, pyrittiin kuitenkin löytämään valkaisumaalle arvo, jossa värien

poistuminen voitiin havaita. Tehdasmittakaavaan skaalatuista tuloksista pyrittiin löytämään mahdollisimman kustannustehokas ratkaisu kasviöljyn suodatuksessa.

Kustannuslaskelmissa käytetyt raaka-aineiden, materiaalien sekä työn ja tuotannon kustannukset perustuvat Mildola Oy:ltä saatuihin arvioihin (taulukko 8). Taulukossa 9 on esitetty koetulosten perusteella lasketut kustannukset jokaiselle laboratoriossa suoritettulle kokeelle halvimmasta kalleimpaan. Vastepintamenetelmällä tehdyllä suodatusolosuhteiden optimoinnilla saatiin paras tulos halutun lopputuotteen laadun kannalta, mikä on merkitty taulukkoon 9 viimeiselle riville.

Taulukko 8. Raaka-aineiden, materiaalien ja tuotannon kustannukset. Työn kustannus tarkoittaa tuotannon työntekijän keskimääräistä palkkakulua, joka sisältää viikonloppu- ja vuorolisät sekä sosiaalikustannukset. Kasviöljyn hinnoittelussa on käytetty vuoden 2012 tilastoa, ja hinta on raffinoitulle öljylle. Öljynsiementen hinta on keskimääräinen ostohinta rypsin- sekä rapsinsiemenille.

Bentoniitti	0,5 €/kg
Selluloosa	2,0 €/kg
Työn kustannus	40 €/h
Kasviöljyn myyntihinta	1000 €/t
Öljynsiementen ostohinta	450 €/t
Kasviöljyn tuotanto	38 000 t
Öljynsiementen kulutus	100 000 t

Suodatuskokeilla ja vastepintamenetelmällä saatujen tulosten perusteella pienin valkaisumaan arvo, jossa värinmuutos oli haluttavuuden perusteella hyväksyttävä, oli koodatuissa yksiköissä arvo -0,1, mikä vastaa fysikaalisissa yksiköissä 0,725 grammaa bentoniittia per 100 ml öljyä. Tätä arvoa pidettiin vakiona laskettaessa materiaalien ja työn kustannuksia öljyn suodatuksessa.

Regressioanalyysillä saatua aika-vasteen matemaattista mallia käytettiin laskettaessa optimikustannuksia 30 tonnin öljyerän suodatuksessa. Määrä on yhden suodatusjakson keskimääräinen öljymäärä tehtaalla. Varsinaisen suodostilavuuden painelehtisuodattimella määrittelee käytettävän valkaisumaan määrä, mutta laskutavan helpottamiseksi kustannukset päätettiin laskea yhtä 30 tonnin panosta kohden. Vaadittavan valkaisumaan määrän pysyessä vakiona pyrittiin selluloosalle löytämään optimiarvo, jolla 30 tonnin suodatuserä olisi kustannustehokkainta, kun työn hintana on 40 €/h. Tehdasmittakaavaan skaalatun suodattimen pinta-alana on käytetty yhtä neliömetriä.

Taulukko 9. Taulukossa on laskettu suodatuksen kokonaiskustannus (bentoniitti, selluloosa ja työn kustannus) suoraan suodatuskokeilla saadusta ajasta ja tulokset on esitetty halvimasta kalleimpaan. Taulukossa viimeisellä rivillä on mallin avulla laskettu optimikustannus, jossa on vaadittava bentoniittipitoisuus. Taulukossa on myös skaalattu suodatusnopeus litroissa neliometriä kohden tunnissa sekä 30 tonnin suodatukseen kuluva aika tunneissa.

Selluloosa (%)	Bentoniitti (%)	Aika (s)	l/m ² *h	h/30 t	Yhteensä €
0,075	0,5	25	7334	4,1	283,62
0,075	0,5	28	6548	4,6	303,26
0	0,5	42	4365	6,9	349,89
0	0,5	45	4074	7,4	369,52
0,15	0,5	38	4825	6,2	413,71
0,15	0,5	41	4472	6,7	433,34
0,075	0,75	55	3334	9,0	517,47
0,075	0,75	58	3161	9,5	537,11
0,15	0,75	45	4074	7,4	497,02
0,15	0,75	47	3901	7,7	510,11
0,075	0,75	63	2910	10,3	569,83
0,075	0,75	64	2865	10,5	576,38
0,075	0,75	66	2778	10,8	589,47
0,075	0,75	68	2696	11,1	602,56
0	0,75	94	1950	15,4	727,73
0	0,75	99	1852	16,2	760,45
0,15	1	91	2015	14,9	835,59
0,075	1	105	1746	17,2	882,22
0,15	1	96	1910	15,7	868,32
0,075	1	113	1623	18,5	934,58
0	1	147	1247	24,1	1112,11
0	1	158	1160	25,9	1184,11
0,1125	0,725	51,3	3571	8,4	512,29

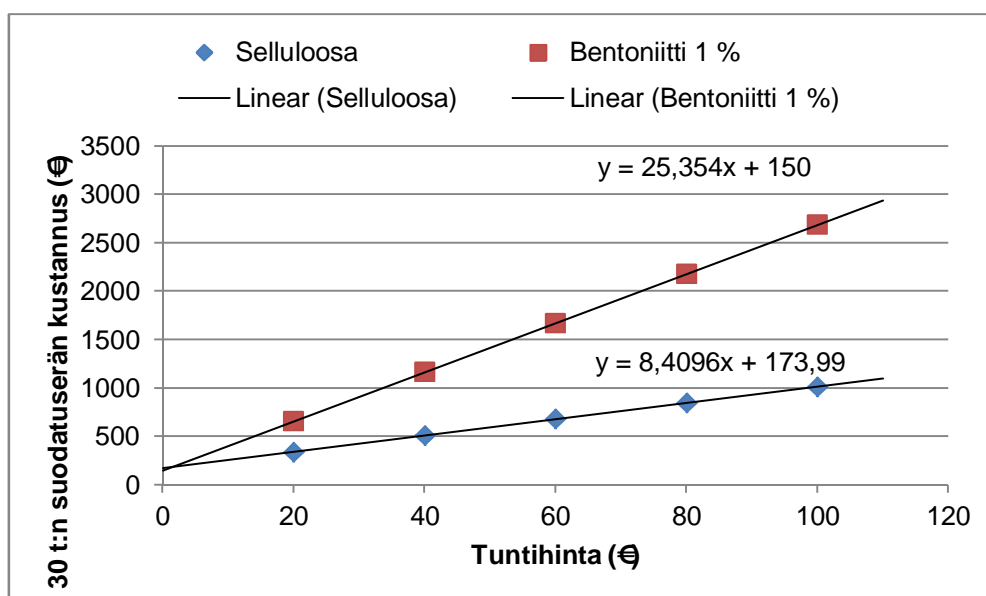
Menetelmällä selluloosan optimipitoisuudeksi saatiin 0,1125 %, jolloin kokonaiskustannus olisi noin 510 euroa. Vastaavasti ilman selluloosaa ja samalla bentoniittipitoisuudella mallin avulla laskettu kustannus olisi noin 675 euroa, ja bentoniittipitoisuuden ollessa 1 % suodatuserän kustannus olisi noin 1160 euroa.

Vertailuksi otettiin 20, 60, 80 ja 100 euron tuntihinnalla lasketut kustannukset, jotka on esitetty taulukossa 10. 60 euron tuntihinnalla selluloosapitoisuuden optimi olisi sama kuin 40 eurolla, mutta 20 euron tuntihinnalla pitoisuudeksi riittäisi 0,09 %, jolloin kokonaiskustannukset jäisivät pienimmiksi.

Taulukko 10. Suodatuksen optimikustannukset 20, 60, 80 ja 100 euron tuntihinnoilla.

Tuntihinta (€/h)	Selluloosa (%)	Bentoniitti (%)	l/m ² *h	h/30 t	Yhteensä €
20	0,09	0,725	3388	8,9	339,84
60	0,1125	0,725	3571	8,4	680,31
80	0,12	0,725	3603	8,3	846,93
100	0,12	0,725	3603	8,3	1013,48

Mallin avulla laskettuna yhden suodatuserän kustannus 60 euron tuntihinnalla olisi noin 960 euroa ilman selluloosaa ja 0,725 %:n bentoniittipitoisuudella. Yhden prosentin bentoniittipitoisuudella kustannus nousisi jo noin 1670 euroon. 20 euron tuntihinnalla suodatus ilman apuainetta 0,725 %:n valkaisumaapitoisuudella kustannus olisi noin 390 euroa ja 1 %:n pitoisuudella noin 660 euroa. Kuvassa 15 on esitetty tuntihinnan ja kokonaiskustannusten lineaarinen riippuvuus optimimäärillä selluloosaa ja bentoniittia sekä 1 %:n bentoniittipitoisuudella ilman selluloosaa.



Kuva 15. 30 tonnin öljyn suodatuserän kokonaiskustannus (selluloosa, bentoniitti ja työn kustannus) työn tuntihinnan funktiona optimimäärillä selluloosaa ja bentoniittia sekä 1 %:n bentoniittipitoisuudella.

Kuten kuvasta 15 nähdään, tuntihinnan kasvaessa pelkästään bentoniittia sisältävän suodatuksen kustannukset nousevat selvästi jyrkemmin kuin suodatus, jossa on mallin avulla lasketut optimimäärät selluloosaa ja bentoniittia. Kuvaajien avulla voitaisiin enustaa kokonaiskustannukset myös suuremmilla tuntihinnoilla. Mikäli tuntihintaan las-

kettaisiin esimerkiksi uuden suodattimen kustannukset tai muut investoinnit kehitettäessä suodatusolosuhteita, voitaisiin arvioida esimerkiksi investointien takaisinmaksuaikaa, kun tiedetään öljyn tuotantokapasiteetti ja myyntihinta.

Kustannuslaskelmissa ei otettu huomioon suodatuksessa tapahtuvaa öljyhävikkiä, missä valkaisuomaahan jäävän öljyn pitoisuus tehtaalla on noin 25 %. Laboratoriokokeissa käytetyt raaka-aineiden määrät olivat kuitenkin hyvin pieniä ja imusuodatuksessa tapahtuvaa öljyhävikkiä olisi ollut vaikea arvioida. Tehtaalla tapahtuva öljyhävikki on myös varsin pientä, jolloin se ei kuitenkaan merkittävästi vaikuta kustannuksiin.

9 Pohdintaa ja yhteenveto

Työn alkuperäinen tavoite oli testata aktivoituneen selluloosan toimintaa kasviöljyn suodatinlevyjen päällystyksessä. Testaus ei tuottanut toivottua tulosta, ja menettelytapoja päätettiin muuttaa jo ensimmäisen kokeen jälkeen. Precoat-kokeilun jälkeen selluloosan toimivuutta testattiin öljyn värin muutoksessa syöttämällä sitä suoraan öljyn sekaan valkaisureaktorissa. Selluloosa todettiin kuitenkin tehottomaksi, ja kokeet päätettiin lopettaa.

Laboratoriossa suoritettuna koetoiminnan tavoitteena oli tutkia selluloosan hyötyjä kasviöljyn suodatus- ja valkaisuprosesseissa. Käytössä olevalla laitteistolla olisi mahdollista simuloida tarkasti tehtaan suodatusolosuhteita, joten selluloosan toimintaa tutkittiin yhdessä valkaisuomaan kanssa ilman, että varsinaista suodatuskankaan päällystystä selluloosalla toteutettiin laboratorio-olosuhteissa.

Tehtaalla prosessoitavan öljyn laatu voi vaihdella huomattavasti. Valkaisuussa bentonitiin pitoisuus voi olla noin 0,5–1,5 % käsiteltävän öljyn määrästä riippuen suodattamattoman öljyn laadusta. Laboratoriokokeissa käytetty öljy oli kuitenkin samasta erästä jokaisessa suoritettussa kokeessa, ja tulokset näin ollen riippumattomia öljyn laadun vaihtelusta. Tulokset eivät siten kuitenkaan ole absoluuttisia esimerkiksi tarvittavan bentonitiin määrän suhteen, mikäli tuloksia hyödynnettäisiin suoraan tehtaalla suoritettavaan valkaisuun.

Laboratoriossa tehtyjen kokeiden perusteella voitiin selvästi havaita selluloosan vaikutus suodatusnopeuteen. Sen sijaan öljyn värin muutokseen selluloosalla ei huomattu

olevan minkäänlaista vaikutusta. Toisaalta myös bentoniitin vaikutus värin muutokseen oli oletettua vähäisempi, minkä todettiin johtuvan tehottomasta valkaisukäsittelystä, jossa öljyn sekaan ei lisätty vettä eikä sitruunahappoa, mikä olisi voinut tehostaa adsorptiota. Veden lisääminen öljyyn olisi kuitenkin muodostanut emulsion, joka olisi hankaloittanut näytteiden suodatusta, mutta emulsion vakuumikuivaus ei olisi kuitenkaan onnistunut laboratoriossa käytettävissä olleilla laitteilla. Märkävalkaisun lisäksi valkaisuolosuhteita voitaisiin parantaa esimerkiksi lämpötilaa nostamalla ja tehokkaamalla ravistelulla.

Kiintoaineen epätäydellinen pidättyvyys suodatinkankaalle ja piimaakerrokseen aiheutti myös epätarkkuutta suodosten absorbanssien mittauksissa. Menetelmä on hyvin herkkä sameudelle, joten kiintoainetta pyrittiin laskeuttamaan näytteistä ennen absorbanssien mittausta, mutta öljyn korkean viskositeetin takia laskeuttaminen oli hyvin hidasta. Kiintoaineen määrää mitattavasta näytteestä voitaisiin vähentää esimerkiksi käyttämällä tiheämpää suodatinkangasta tai paksumpaa piimaakerrosta. Myös ylimääräinen suodatus pelkkää kangasta käyttäen varsinaisen suodatuksen jälkeen tai suodoksen sentrifugointi voisi kirkastaa näytettä riittävästi.

Laboratoriokokeissa käytetyt raaka-aineiden tilavuudet ja määrät olivat todella pieniä, jolloin myös suodatuksessa muodostunut kiintoainekakku oli hyvin ohut. Tehdasmittakaavaan skaalatut suodatusajat olivat erittäin nopeita verrattuna tehtaalla tapahtuvaan prosessiin, jossa suodatin kerää valkaisumaata $8\text{--}9\text{ kg/m}^2$, ja suuremman paineen ansiosta muodostunut kakku on tiiviimpi. Tästä johtuen realistisen suodatusnopeuden laskeminen 30 tonnille öljyä olisi paljon monimutkaisempaa. Kakkuvastuskokeiden perusteella voitiin kuitenkin havaita, että apuainetta sisältävien näytteiden suodatusnopeus vähentyi selvästi hitaammin, kuin pelkästään valkaisumaata sisältävien näytteiden. Teoriassa apuainetta sisältävän suodatuserän suodatusta voitaisiin siten jatkaa pidempään, kunnes suodatusnopeus laskisi niin alhaiseksi, ettei se enää kannata. Suuremmassa mittakaavassa tehdyillä lisäkokeilla sekä toistoilla voitaisiin saada vielä parempi arvio suodatuksen kuluvasta ajasta kakkuvastuksen samalla kasvaessa.

Laboratoriokokeiden pohjalta tehdyistä kustannuslaskelmista voitiin huomata, että lisäämällä selluloosaa suodatettavaan öljyyn voidaan kokonaiskustannuksia vähentää pienilläkin työn tuntihinnoilla. Tehtaalla suoritettujen kokeiden perusteella nykyinen laitteisto ei kuitenkaan tue selluloosan käyttöä sellaisenaan. Sekä tehtaalla että laboratoriossa tehtyjen kokeiden perusteella selluloosa ei myöskään poistanut väriä rypsiöl-

jystä, jolloin valkaisumaan tarve säilyisi ennallaan. Prosessi pitäisi tällöin suunnitella kokonaan uusiksi, mikäli suodatusnopeuden katsottaisiin olevan tärkein taloudellinen tekijä kasviöljyn suodatuksessa, eikä selluloosan adsorboivilla ominaisuuksilla nähtäisi olevan merkitystä. Selluloosan todettiin kuitenkin myös palaneen valkaisuprosessin aikana, ja rypsiöljyn käsittelylämpötilat saattavatkin olla liian korkeita selluloosalle.

Suoritettujen kokeiden perusteella ei pystytty todentamaan selluloosan valmistajan esittämiä hyötyjä. Precoat-kokeessa liiallinen höyrykuivaus määrällä höyryllä saattoi aiheuttaa selluloosan liimautumisen suodatinlevyjen pintaan, mutta tulistetun höyryn saaminen prosessiin ei olisi mahdollista. Selluloosakerros saattoi myös päästää kiintoainetta eli bentoniittia lävitseen suodatinlevyille, jolloin se olisi tukkinut suodatinlevyjä ja aiheuttanut paine-eron kasvua. Selluloosa saattoi lisäksi olla kokoonpuristuvaa, jolloin se olisi vaikeuttanut huomattavasti nesteen virtausta suodatinlevyjen läpi. Suodatinlevyjen päällystyskokeita tulisi kuitenkin jatkaa tehtaalla, mikäli haluttaisiin tutkia tarkemmin selluloosan toimintaa sen varsinaisen käyttötarkoituksen mukaan.

Lähteet

Bailey, Alton E. 1996. Bailey's industrial oil and fat products. Volume 4. Edible oil and fat products: processing technology. 5th ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc.

Box, George E. P. & Draper, Norman R. 2007. Response Surfaces, Mixtures, and Ridge Analyses. 2nd edition. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Cheremisinoff, Paul N. 1998. Liquid filtration. 2nd ed. Woburn, Massachusetts: Butterworth-Heinemann.

Derringer, George & Suich, Ronald. 1980. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. Journal of Quality Technology vol. 12, no. 4.

Gunstone, Frank D. 2008. Oils and fats in the food industry. Chichester: Wiley-Blackwell.

Gupta, Monoj K. 2008. Practical guide for vegetable oil processing. Urbana, Illinois: AOCS Press.

Highly Active Bleaching Earths for Processing of Fats and Oils. 2001. Opetusmateriaali. Süd-Chemie AG.

Holopainen, Matti & Pulkkinen, Pekka. 2008. Tilastolliset menetelmät. Helsinki: WSOY.

Hyvönen, Paula ym. 2004. Elintarvikeprosessit. 1. painos. Kuopio: Savonia-ammattikorkeakoulu.

Mildola Oy. 2010. Yritysesittelymateriaali. Mildola Oy.

Montgomery, Douglas C. 2001. Design and Analysis of Experiments. 5th edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Neufeld, Stefan. 2011. Cellulose Adsorbents to save Bleaching Earth and Improve Filterability. Opetuskalvo. J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co. KG.

Niemi, Antti. 1994. Todennäköisyyslaskennan ja tilastomatematiikan perusteet: Insinöörikoulutusta varten. Helsinki: Opetushallitus.

Oksanen, Hannu. 2012. Tuotantopäällikkö, Mildola Oy, Kirkkonummi. Keskustelu 16.5.2012.

Pihkala, Juhani. 2011. Prosessiteknikka. Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit. Helsinki: Opetushallitus.

Suotopuristin. 2010. Opetusmoniste. Aalto-yliopiston teknillinen korkeakoulu. Kemian laitetekniikka.

Taavitsainen, Veli-Matti. 2011. Koesuunnittelu. Luentomoniste. Metropolia Ammattikorkeakoulu.

Tulisalo, Unto. 2001. Öljy erottuu siemenestä puristamalla tai uuttamalla. Verkkodokumentti. <<http://kehittyvaelintarvike.fi/teemajutut/22-oljy-erottuu-siemenesta-puristamalla-tai-uuttamalla>>. Luettu 13.11.2012.

Tulisalo, Unto & Franssila, Erkki. 2001. Öljykasvinviljelijän opas. Verkkodokumentti. <<http://www.agronet.fi/rypsi2000/printtiversio.pdf>>. Päivitetty 23.4.2012. Luettu 21.2.2013.

Tuotannon laitekuvia. 2010. Opetusmateriaali. Mildola Oy.

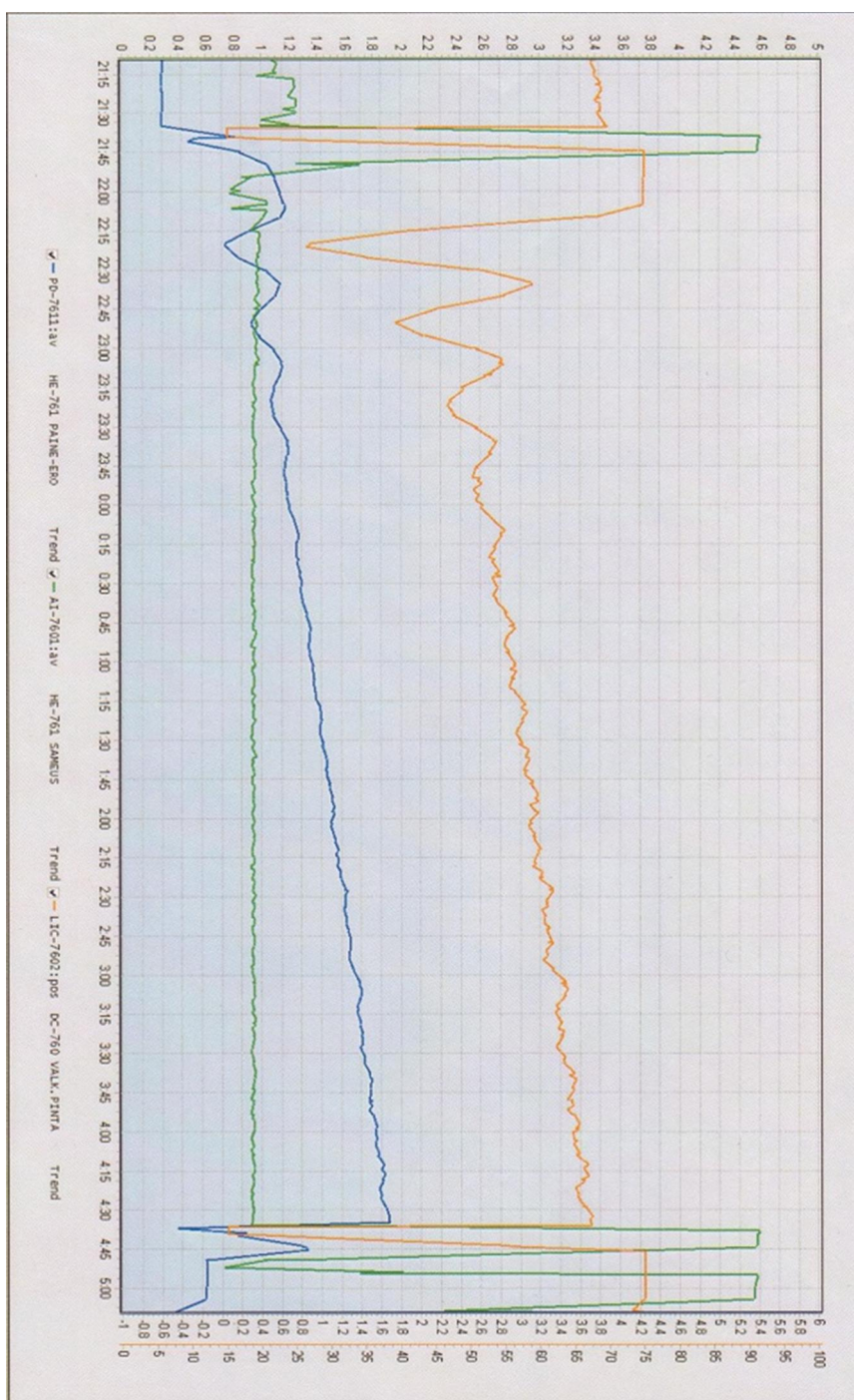
Liite 1. Tehtaalla suoritettut värimittaukset

Taulukko 1. Data värimittauksista tehtaalla suoritettujen suodatuskokeiden aikana.

1. body-feed			2. body-feed			
Selluloosa	0,10 %		Selluloosa	0,10 %		
Bentoniitti	1,00 %		Bentoniitti	0,90 %		
Aika (h)	λ 550 (A)	λ 460 (A)	Aika (h)	λ 550 (A)	λ 460 (A)	
0	0,009	0,072	0	0,008	0,069	
1	0,010	0,075	1	0,011	0,076	
2	0,011	0,080	2	0,010	0,073	
3	0,010	0,075	3	0,009	0,072	
4	0,008	0,071	4	0,010	0,073	
5	0,008	0,070	5	0,009	0,073	
6	0,008	0,069	6	0,008	0,071	
7	0,008	0,070	7	0,008	0,071	
3. body-feed			4. body-feed			
Selluloosa	0,10 %		Selluloosa	0,10 %		
Bentoniitti	0,80 %		Bentoniitti	0,70 %		
Aika (h)	λ 550 (A)	λ 460 (A)	Aika (h)	λ 550 (A)	λ 460 (A)	
0	0,010	0,076	0	0,007	0,059	
1	0,011	0,075	1	0,008	0,066	
2	0,011	0,076	2	0,009	0,070	
3	0,010	0,073	3	0,013	0,083	Bentoniitti -> 1,0 %
4	0,009	0,072	4	0,017	0,098	
5	0,011	0,077	5	0,019	0,104	
6	0,011	0,079	6	0,018	0,103	
7	0,011	0,078	7	0,016	0,096	
5. body-feed			6. body-feed			
Selluloosa	0,10 %		Selluloosa	0,10 %		
Bentoniitti	1,00 %		Bentoniitti	0,80 %		
Aika (h)	λ 550 (A)	λ 460 (A)	Aika (h)	λ 550 (A)	λ 460 (A)	
0	0,005	0,055	0	0,007	0,066	
1	0,008	0,064	1	0,011	0,077	
2	0,009	0,068	2	0,010	0,073	
3	0,010	0,073	3	0,010	0,074	
4	0,010	0,075	4	0,010	0,076	
5	0,014	0,080	5	0,010	0,077	
6	0,010	0,078	6	0,010	0,078	

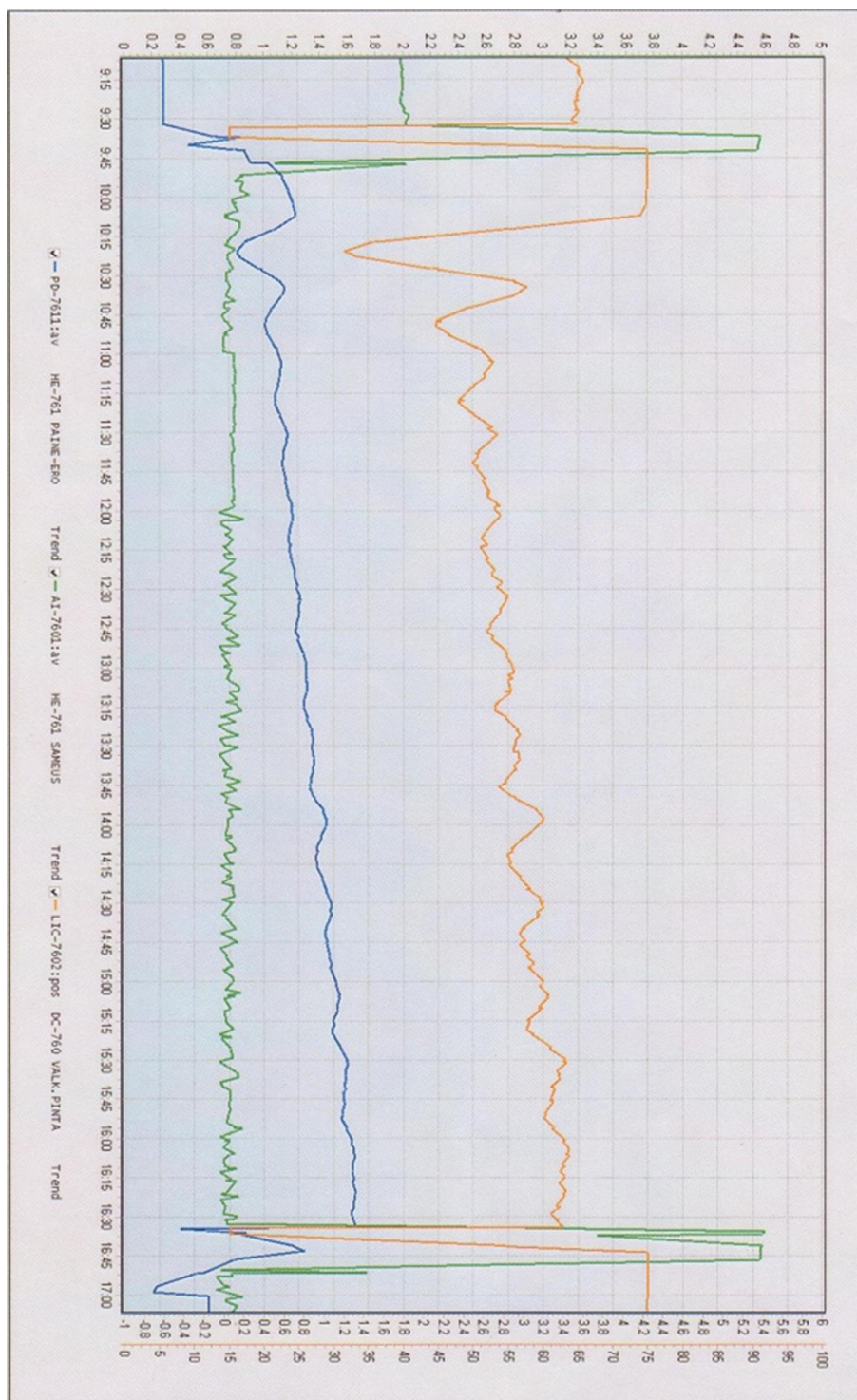
Liite 2. Paine-erokäyrät

Liitteessä on esitettyä kuvaajat suodattimelta, mistä voidaan nähdä paine-ero suodattinmateriaalin yli (sininen), pumpun kierrosnopeus (oranssi) sekä öljyn sameus (vihreä).



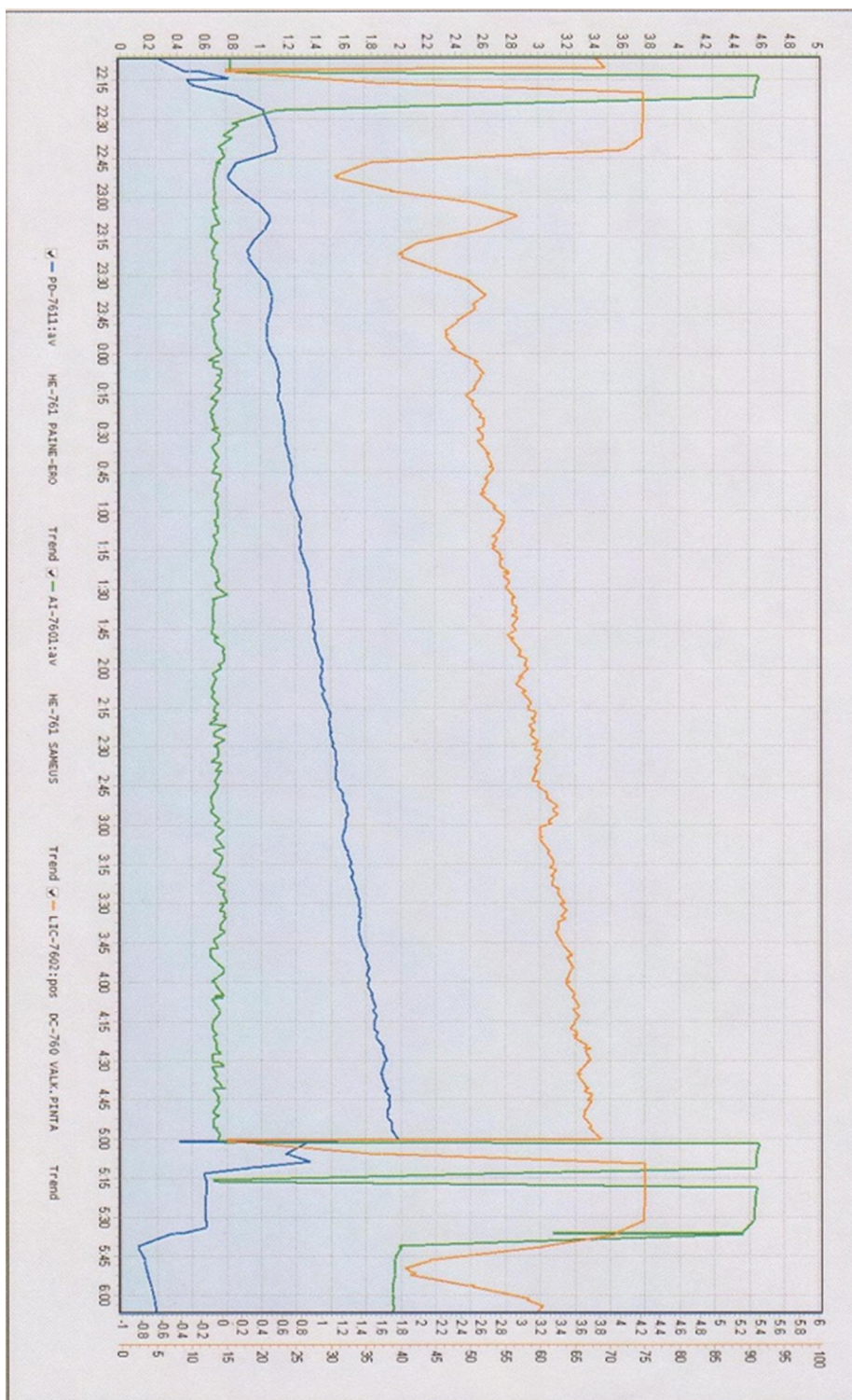
Kuva 1. Suodattimen paine-erokäyrästä ennen ensimmäistä selluloosaerän lisäystä.

Liite 2. Paine-erokäyrät



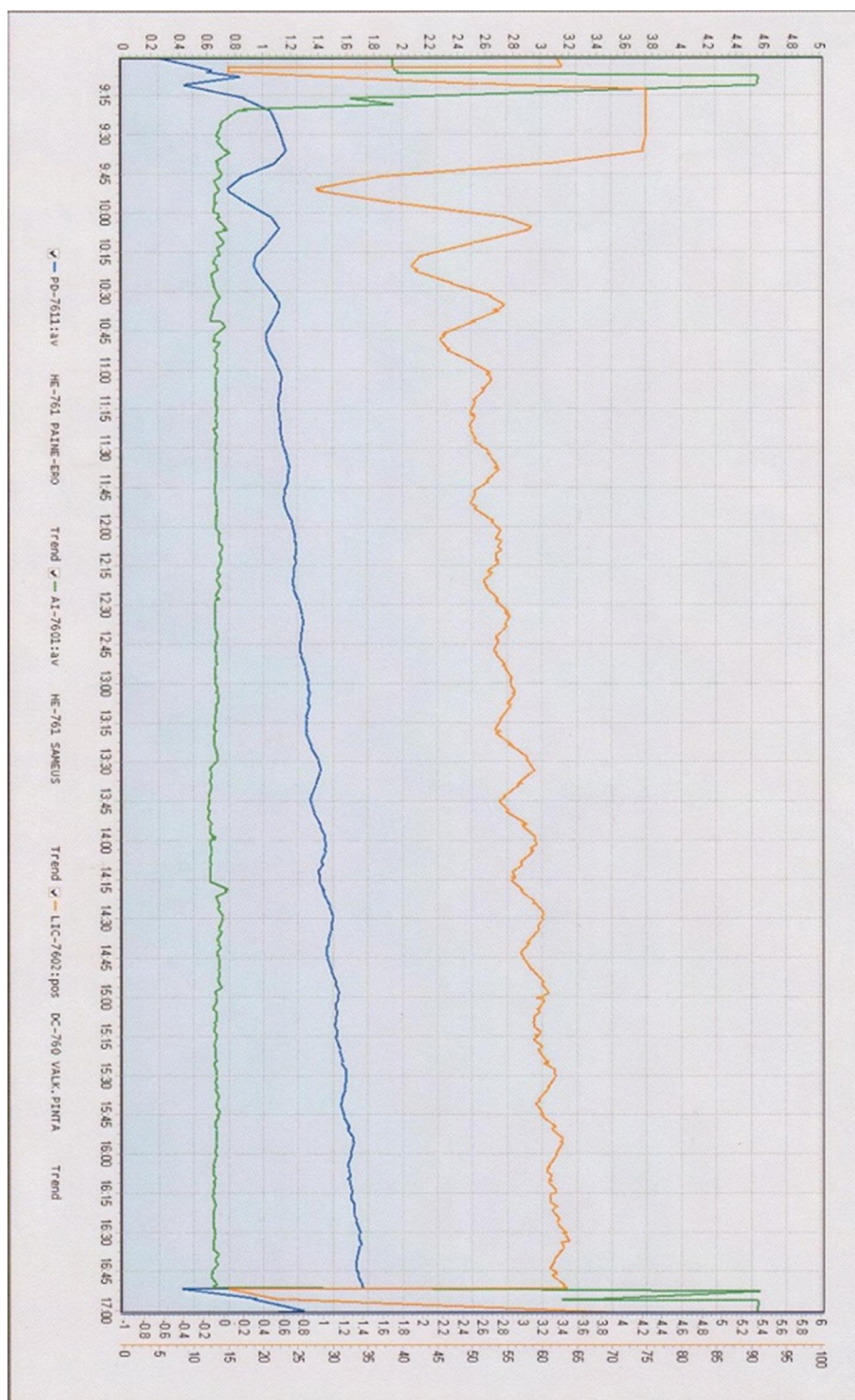
Kuva 2. Suodattimen paine-erokäyrästä ensimmäisen selluloosaerän lisäyksen aikana.

Liite 2. Paine-erokäyrät



Kuva 3. Suodattimen paine-erokäyrästä ensimmäisen selluloosaerän lisäyksen jälkeen.

Liite 2. Paine-erokäyrät



Kuva 4. Suodattimen paine-erokäyrästä toisen selluloosaerän lisäyksen aikana.

Liite 3. Suodatuskokeiden tulokset

Taulukko 1. Laboratoriossa tehtyjen suodatuskokeiden tulokset.

Koe #	Suunnittelumuuttujat		Vastemuuttujat		
	Selluloosa (%)	Bentoniitti (%)	Aika (s)	Väri pun. (A)	Väri kelt. (A)
1	0	0,5	45	0,203	2,799
2	0	1	147	0,132	0,46
3	0,15	0,5	41	0,215	2,498
4	0,15	1	91	0,137	1,17
5	0,075	0,75	64	0,158	1,006
6	0,075	0,75	58	0,122	0,63
7	0,075	0,75	55	0,133	0,661
8	0	0,75	94	0,151	0,58
9	0,15	0,75	47	0,145	0,576
10	0,075	0,5	25	0,171	1,681
11	0,075	1	113	0,124	0,409
12	0	0,5	42	0,174	1,67
13	0	1	158	0,098	0,371
14	0,15	0,5	38	0,181	1,741
15	0,15	1	96	0,168	0,987
16	0,075	0,75	63	0,141	0,658
17	0,075	0,75	66	0,148	0,702
18	0,075	0,75	68	0,142	0,645
19	0	0,75	99	0,155	0,591
20	0,15	0,75	45	0,139	0,553
21	0,075	0,5	28	0,161	1,741
22	0,075	1	105	0,141	0,389

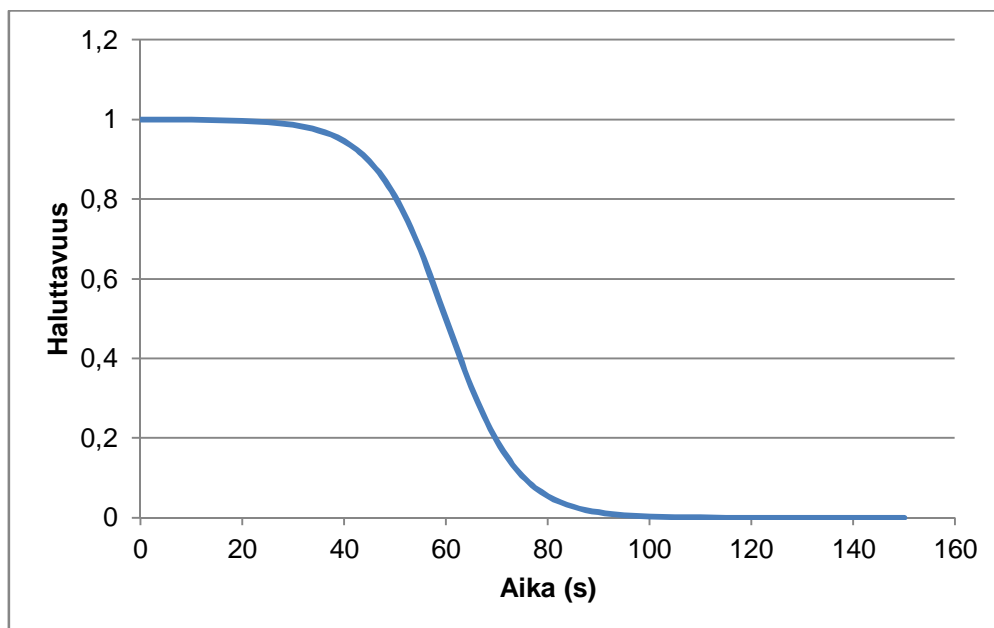
Liite 4. Yhteensopimattomuustestin suureiden laskukaavat

Koetoistojen erotuksesta (d_i) saadaan tulosten keskihajonta (S) käyttämällä Excelissä funktiota STDEV.

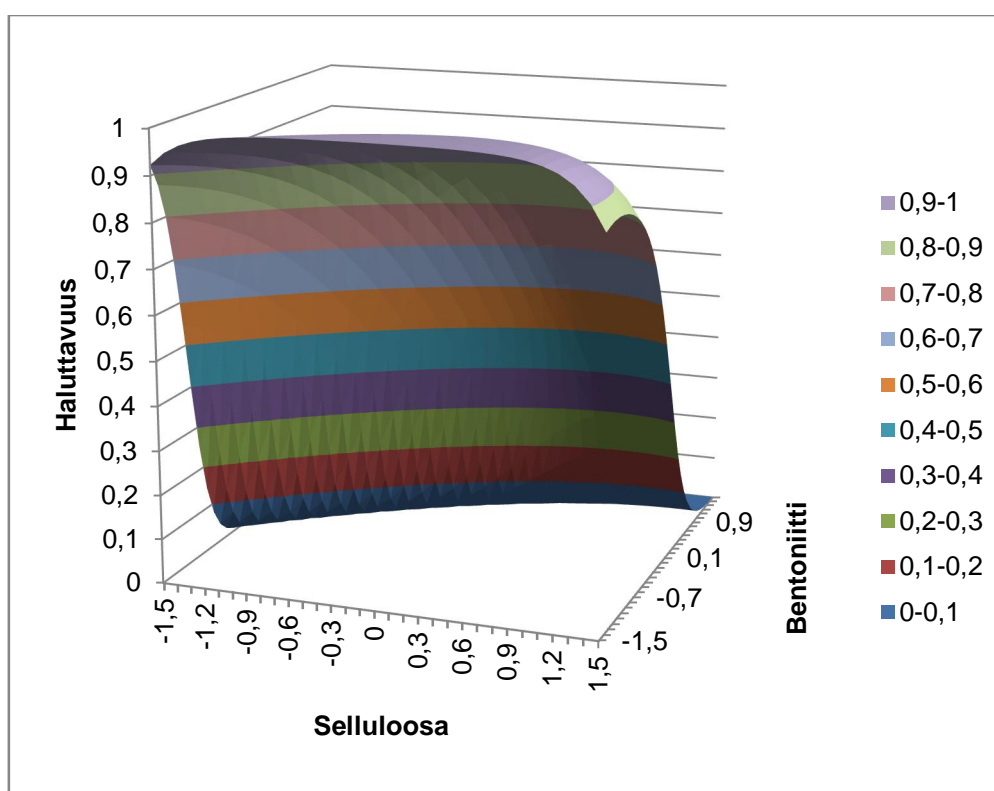
Koevirheen estimaatti (MS_S) saadaan kaavalla $S/\text{SQRT}(2)$.

Taulukko 1. Yhteensopimattomuustestissä tarvittavien suureiden laskukaavat Excelissä. df_E on koevirheen vapausasteet. df_R on residuaalien vapausasteet sekä SS_R on residuaalien neliösumma, jotka saadaan regressioanalyysin tulosteesta.

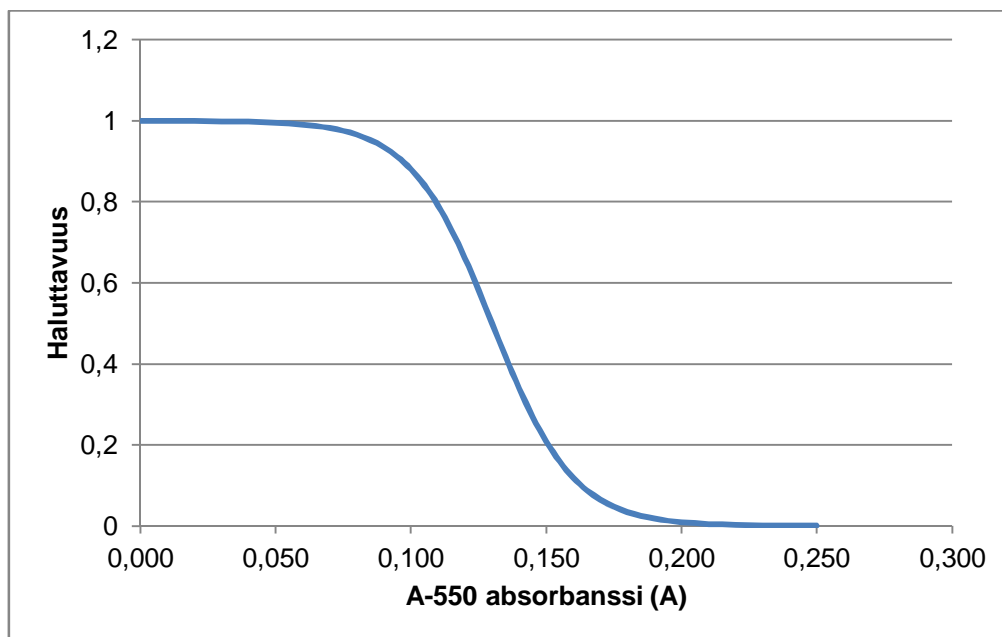
Lyhenne	Merkitys	Laskukaava
MS_E	Koevirheen varianssi	MS_S^2
SS_E	Koevirheen neliösumma	$df_E \times MS_E$
SS_{LOF}	Yhteensopimattomuusneliösumma	$SS_R - SS_E$
df_{LOF}	Yhteensopimattomuusneliösumman vapausasteet	$df_R - df_E$
MS_{LOF}	Yhteensopimattomuuskeskineliösumma	SS_{LOF} / df_{LOF}
F_{LOF}	F-testisuure	MS_{LOF} / MS_E
p_{LOF}	F-testisuureen p-arvo	$\text{FDIST}(F_{LOF}; df_{LOF}; df_E)$

Liite 5. Haluttavuusfunktioiden kuvaajat ja vasteiden vastepintakuvat

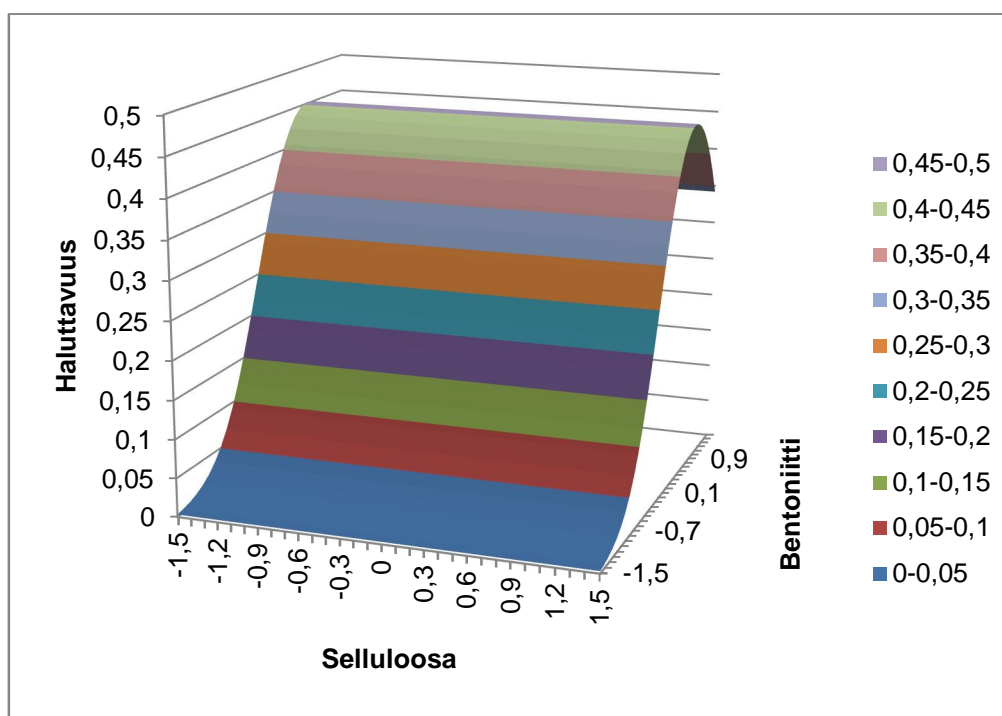
Kuva 1. Ajan haluttavuuskäyrä.



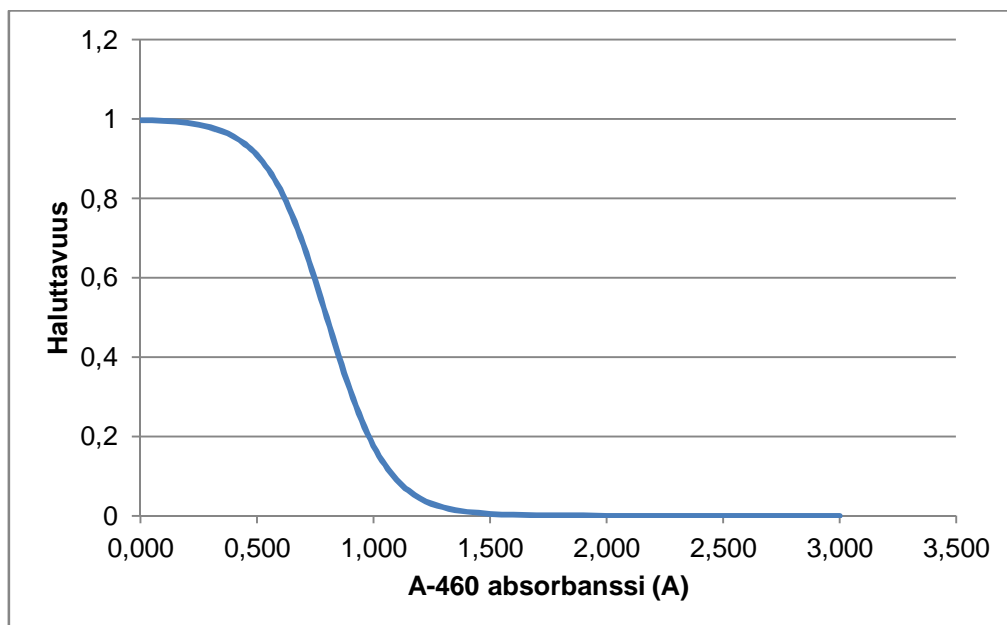
Kuva 2. Ajan haluttavuuden perusteella muodostettu ajan vastepintakuva.

Liite 5. Haluttavuusfunktioiden kuvaajat ja vasteiden vastepintakuvat

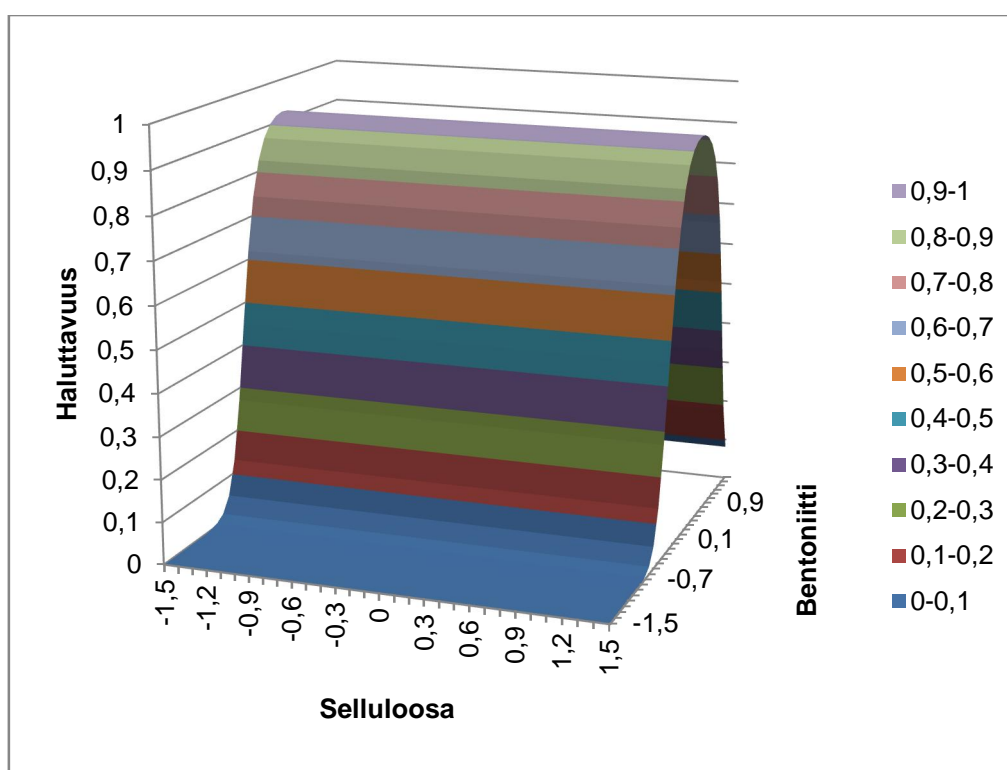
Kuva 3. Punaisen värin absorbanssin haluttavuuskäyrä.



Kuva 4. Punaisen värin absorbanssin haluttavuuden perusteella muodostettu punaisen värin vastepintakuva.

Liite 5. Haluttavuusfunktioiden kuvaajat ja vasteiden vastepintakuvat

Kuva 5. Keltaisen värin absorbanssin haluttavuuskäyrä.



Kuva 6. Keltaisen värin absorbanssin haluttavuuden perusteella muodostettu keltaisen värin vastepintakuva

Liite 6. Kakkuvastuskokeiden tulokset

Taulukko 1. Kakkuvastuskokeiden tulokset. Vakioita määritettäessä nesteen tiheyden sekä viskositeetin arvot on saatu arvioimalla (nesteen lämpötila kokeen aikana noin 50–80 °C).

Näyte 1				Näyte 2			
t [s]	V [l]	V [m ³]	t/V [s/m ³]	t [s]	V [l]	V [m ³]	t/V [s/m ³]
0	0,000	0		0	0,000	0	
12	0,020	0,00002	600000	9	0,020	0,00002	450000
16	0,040	0,00004	400000	14	0,040	0,00004	350000
32	0,060	0,00006	533333	24	0,060	0,00006	400000
60	0,080	0,00008	750000	41	0,080	0,00008	512500
114	0,100	0,0001	1140000	72	0,100	0,0001	720000
		K _p [s/m ⁶]	1,43E+10			K _p [s/m ⁶]	7,03E+09
		B [s/m ³]	255670			B [s/m ³]	275750
		α [m/kg]	126738			α [m/kg]	62261
		R _m [1/m]	1004014			R _m [1/m]	1082868
		Correl	0,973			Correl	0,961
Näyte 3							
t [s]	V [l]	V [m ³]	t/V [s/m ³]				
0	0,000	0					
8	0,020	0,00002	400000				
14	0,040	0,00004	350000				
25	0,060	0,00006	416667				
43	0,080	0,00008	537500				
69	0,100	0,0001	690000				
		K _p [s/m ⁶]	7,675E+09		Vakiot		
		B [s/m ³]	248580		η	kg/ms	20
		α [m/kg]	68022		c _s	kg/m ³	870
		R _m [1/m]	976171		A	m ²	0,001963
		Correl	0,986		Paine	Pa	40000