

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknillinen tiedekunta

LUT Kemia

BJ01A0030 Kandidaatintyö ja seminaari

Kandidaatintyö

**TEOLLINEN ÖLJYN EROTUS KOALESENSSISUODATUKSELLE VÄLIAI-
NEESSA**

Ninja Kerttula

4.12.2014

TIIVISTELMÄ

Tekijä: Ninja Kerttula

Nimi: Teollinen öljyn erotus koalesenssisuodatuksella väliaineessa

Osasto: Kemiantekniikka

Vuosi: 2014

Sivuja 48, kuvia 10, yhtälöitä 14.

Kandidaatintyö

Hakusanat: koalesenssi, koalesenssin teoria, koalesenssisuodatus, suodatusväliaineet

Koalesenssi on ilmiö, jossa dispergoidun faasin pisarat pyrkivät muodostamaan suurempia pisaroita kunnes erotettava faasi muodostuu. Koalesenssi tapahtuu kolmessa päävaiheessa, jotka ovat lähestyminen, kiinnittyminen ja irrotus. Lähestymiseen vaikuttavat mekanismit ovat muuan muassa sieppaus, diffuusio, törmäysvaikutus, sedimentaatio, sähköiset repulsiivoimat ja van der Waalsin voimat. Kiinnittymisvaiheessa dispergoidun faasin pisarat syrjäyttävät väliaineen nestekalvon samalla kostuttaen väliaineen pinnan. Irrotusvaiheessa pisanan hydrodynaaminen voima voittaa pisanan ja väliaineen välisen adheesiovoiman. Koalesenssin tehokkuuteen vaikuttavat useat eri parametrit kuten virtausnopeus, pedin ominaisuudet, väliaineen ominaisuudet sekä emulsion ominaisuudet. Nämä kaikki asiat tulee ottaa huomioon koalesenssisuodatuksen suunnittelussa.

Koalesenssisuodatus lukeutuu syväsuodatusmenetelmiin, jotka on ollut käytössä jo yli 100 vuotta. Koalesenssisuodatusmenetelmä on tehokas menetelmä pienten pisaroiden erottamiseen. Menetelmää käytetään esimerkiksi öljyisten jätevesien puhdistuksessa. Teollisen öljyn syväsuodatuksen etuihin kuuluu muun muassa sen kompakti koko, alhaisemmat käyttökustannukset, korkea erotusaste, kyky erotella pienetkin pisarat sekä helppo operointi, automatisointi ja huolto. Suurin haittapuoli on kuitenkin väliaineen tukkeutuminen, joten prosessi vaatii puhdistuksen tai väliaineen uusimisen.

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli koota kirjallisuustyö öljyn koalesenssisuodatuksesta. Työssä kartoitettiin koalesenssisuodatuksen lähtökohdat, teoria, tärkeimmät teollisuuden sovellukset sekä väliaineet.

ABSTRACT

Author: Ninja Kerttula

Title: Removing of Oil by Coalescence Filtration in Filter Media

Department: Department of Chemical Technology

Year: 2014

Pages 48, figures 10, equations 14.

Bachelor's Thesis

Keywords: coalescence, coalescence theory, deep bed filtration, filter media

Coalescence is a phenomenon where the droplets of dispersed phase of an emulsion tend to produce large droplets until a separate phase will be created. The coalescence takes place in three steps: approach, attachment and release. The main mechanisms in the approach step are interception, diffusion, inertial impaction, sedimentation, electrostatic forces and van der Waals force. During the attachment step, the oil droplets displace water film from the surface of the material and preferentially wet its surface. In the release step, the particles hydrodynamic force overcomes the adhesive force between the particle and the filter media. Coalescence performance is depending on many different parameters, such as fluid velocity, bed properties, filter media properties, emulsions properties and pressure drop. These all factors must be taken in consideration in filter system design.

Coalescence is a phenomenon which occurs during deep bed filtration. Deep bed filters have been in use for over one hundred years. Coalescence is an efficient method for removing small oil particles from liquids such as wastewaters. In deep bed filtration liquid is passed through a granular or fibrous bed. This method differences from other filtration methods in that the particles of dispersed phase are smaller than the pores of the filter media. Typical deep bed filter dimensions are 0, 5-3 meters in height with a cylindrical diameter of 1 meter. Advantages of deep bed filtration are compact design, easy to operate, automatize and maintain, lower operating costs, high efficiency and ability remove even small particles. One of the disadvantages is its clogging which leads to cleaning and replacing the filter media from time to time.

The aim of this bachelor's was to compile a literature survey about coalescence filtration. This thesis focused on deep bed applications, filter media, theory of coalescence and deep bed filtration.

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

LYHENTEET

DLVO	Derjagui, Landau, Verwey ja Overbeek, vuorovaikutusteoria
DM	Dual Media, kaksikerrosrakenne

SYMBOLIT

A_0	ominaispinta-ala	m^2/m^3
C_{in}	alkukonsentraatio	mol/l
C_{eff}	poisteen konsentraatio	mol/l
D	diffuusiokerroin	m^2/s
d_f	väliaineen kuidun halkaisija	m
d_p	partikkelin halkaisija	m
d_u	keskimääräinen halkaisija	m
E	erotusaste	-
g	gravitaatiovakio	m/s^2
h	korkeus	m
k	Kozeny-vakio	-
k_0	muotokerroin	-
L	koalesenssipedin pituus	m
m	väliaineen massa	g
N_G	gravitaatioparametri	-
N_{Pe}	Pecletin luku	-
q	sorptiotehokkuus	g/g

r_{eff}	kapillaarisäde	m
S	saturaatio	-
SC	levittäytymiskerroin	N/m
t	aika	s
t_c	kontaktiaika	s
t_d	koalesenssiaika	s
T	mutkittelevuuskerroin	-
U	nopeus	m/s
V	tilavuus	dm ³
Vatt	van der Waalsin attraktiovoima	
Vrep	sähköinen repulsiovoima	
ΔP	paine-ero	Pa
γ	pintajännitys	N/m
γ_{ow}	vesi- ja öljyfaasin välinen pintajännitys	N/m
γ_{so}	tason ja öljyfaasin välinen pintajännitys	N/m
γ_{sw}	tason ja vesifaasin välinen pintajännitys	N/m
ε	tyhjän tilan osuus suodatinpedissä	-
θ	kontaktikulma	°
η	viskositeetti	Pa s
ρ	tiheys	kg/m ³
ϕ	huokoisuus	-

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SYMBOLI – JA LYHENNELUETTELO

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	8
2.	KOALESENSSISUODATUKSEN TEORIA	9
2.1	Lähestyminen	11
2.1.1	Sieppaus	11
2.1.2	Diffuusio	12
2.1.3	Törmäysvaikutus.....	13
2.1.4	Sedimentaatio.....	14
2.2	Kiinnittyminen	15
2.3	Irrotus	17
2.4	Koalesenssiin vaikuttavat parametrit	17
2.4.1	Konsentraatio	18
2.4.2	Pedin pituus ja virtausnopeus	18
2.4.3	Permeabiliteetti	20
2.4.4	Kostuvuus ja kontaktikulman määrittäminen	21
2.4.5	Kontaktikulman vaikutus	23
2.4.6	Levittäytymiskerroin.....	24
2.4.7	Paine-ero	25
2.5	Suodatustehokkuus.....	26
3.	TEOLLINEN ÖLJY	28

4.	SOVELLUKSET	29
4.1	Syväsuodatus.....	30
4.1.1	Rakenne	31
4.1.2	Syväsuodatuksen olosuhteet	34
4.1.3	Puhdistus.....	35
4.2	DM-suodatus	36
4.3	CoMatrix-sovellus.....	37
5.	VÄLIAINEET	38
5.1	Kuitumaiset väliaineet.....	39
5.2	Huokoiset ja kakkumaiset väliaineet.....	40
5.3	Granulaariset väliaineet.....	40
5.4	Jättemateriaalit	41
5.5	Sorptiotehokkuus.....	41
6.	JOHTOPÄÄTÖKSET	42
	LÄHDELUETTELO	45

1. JOHDANTO

Koalesenssilla tarkoitetaan sulautumista tai yhdistymistä. Koalesenssilla suodatuksen näkökulmasta tarkoitetaan kahden dispergoituneessa faasissa olevan pisaran yhtymistä suuremmiksi, kunnes suodatettava faasi muodostuu. Koalesenssi jaetaan kolmeen eri vaiheeseen, jotka ovat lähestyminen, kiinnittyminen ja irrotus. Näihin vaiheisiin vaikuttavat useat eri mekanismit muun muassa sieppaus, törmäysvaikutus, diffuusio, sedimentaatio, sähköinen kaksoiskerros ja van der Waalsin voimat.

Koalesenssisuodatuksessa suodatus tapahtuu väliaineen sisällä. Tämä menetelmä lukeutuu syväsuodatusmenetelmiin. Tätä menetelmää käytetään eri teollisuuden aloilla, kuten öljyteollisuudessa, ruokateollisuudessa, lääketeollisuudessa sekä jätevesien puhdistuksessa. Syväsuodatusmenetelmän etuihin kuuluvat sen kompakti koko, yksinkertainen käyttö, automatisointi ja huolto, alhaiset käyttökustannukset, korkea suodatustehokkuus sekä kyky erotella pienemmätkin partikkelit. Menetelmän haittoihin lukeutuvat kuitenkin väliaineen tukkeutuminen ja holvaantuminen. Nämä nostavat painehäviötä ja menetelmä vaatiikin väliaineen puhdistuksen tai uusimisen tietyin väliajoin.

Teollisuuden sekä kunnalliset jätevedet sisältävät orgaanisia materiaaleja, joista öljy on yksi merkittävimmistä. Öljyiset jätevedet luokitellaan niin sanotuiksi öljy-vesi-emulsioiksi. Näille emulsioille on tyypillistä korkea stabiilisuus. Stabiilisuudella tarkoitetaan emulsion kykyä pidättää kemiallinen koostumuksensa. Tästä johtuen stabiilit emulsiot eivät erotu perinteisellä gravitaatiosuodatuksella. Stabiilisuutta tulee alentaa, jotta koalesenssi on mahdollinen. Vuorovaikutusvoimia tarkastellaan zeta-potentiaalin kautta (samanmerkkiset partikkelit hylkivät toisiansa). Tämä tarkoittaa sitä, että pisarat eivät pääse tarpeeksi lähelle toisiaan kiinnittyäkseen. Zeta-potentiaalia voidaan alentaa elektrolyyttejä lisäämällä. Tämä mahdollistaa pisaroiden lähestymisen ja attraktiivoiman (van der Waalsin voiman) vaikutuksen.

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli koota kirjallisuustyö öljyn koalesenssisuodatukselta. Työssä kartoitettiin koalesenssisuodatuksen lähtökohdat, teoria, tärkeimmät teollisuuden sovellukset sekä väliaineet. Koalesenssin teoriaosassa on käsitelty koalesenssin

mekanismeja, vaikuttavia parametreja ja suodatustehokkuutta. Koalesenssin teorian ymmärtäminen sekä eri parametrien vaikutus suodatukseen on erittäin oleellista prosessisuunnittelun kannalta. Koalesenssin toimintaan vaikuttavat muun muassa emulsion ominaisuudet, toimintaolosuhteet sekä suodatuspedin ominaisuudet. Näiden tutkittavien asioiden pohjalta kirjoitettiin kandidaatintyö koalesenssisuodatuksesta sekä väliaineiden käytöstä suodatuksessa.

2. KOALESENSSISUODATUKSEN TEORIA

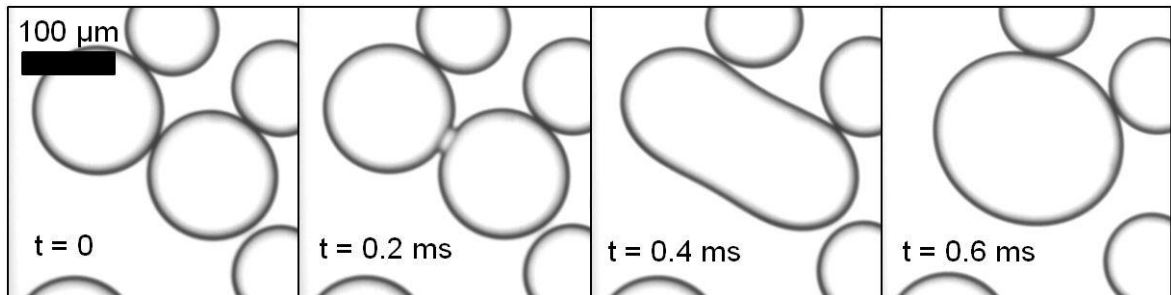
Teollisuudessa on erotusmenetelmillä suuri merkitys, ja onkin vaikea löytää sellaista prosessia, jossa käytössä ei olisi jonkinlainen erotusmenetelmä. Erotusmenetelmät jaotellaan kahteen kategoriaan: suodatukseen ja separointiin. Suodatuksessa dispergoitu faasi erotetaan jatkuvasta faasista johdattamalla se suodatinväliaineeseen. Väliaineena voi toimia muun muassa sihti, paperi, kalvo, lasivilla, synteettiset kuidut tai hiekka. (Rushton, Ward & Holdich, 2000.) Suodatustehokkuus määrittyy lähinnä suodatinväliaineen epäpuhtauksiin poistotehokkuuden mukaan. Näin ollen oikean suodatinväliaineen valinta, on erittäin merkittävä suodatuksessa. (Andan, 2010.)

Suodatus tapahtuu joko suodatinväliaineen pinnassa, silloin kun erotettavat partikkelit ovat suurempia kuin väliaineen huokokset, tai väliaineen sisällä, kun partikkelit ovat pienempiä kuin väliaineen huokokset. Ensimmäisessä tapauksessa puhutaan pintasuodatuksesta ja jälkimmäisessä syväsuodatuksesta. (Andan, 2010.) Suodatusmenetelmät voidaan suodatettavien aineiden faasien mukaisesti jakaa karkeasti neljään kategoriaan:

- kiintoaine-kaasuerotusmenetelmiin
- kiintoaine-neste-erotusmenetelmiin
- neste-neste-erotusmenetelmiin
- kiintoaine-kiintoaine-erotusmenetelmiin (Dickenson, 1992).

Koalesenssilla tarkoitetaan yhdistymistä tai yhteen sulamista. Koalesenssisuodatuksessa tarkoitetaan tällä pienten pisaroiden yhtymistä toisiinsa ja näin ollen kasvamista suuremmiksi, kunnes suodatettava faasi syntyy. (Hazlett, 1969.) Koalesenssisuodatus on prosessi,

jossa neste erotetaan kaasusta tai toisesta nesteestä, ja menetelmä lukeutuu syväsuodatusmenetelmiin. Kuvassa 1 on esitetty pisarakoalesenssin mekanismeja.



Kuva 1. Pisaroiden koalesenssi ajan t kuluttua (Wagenin UR, 2014).

Koalesenssisuodatuksen vaiheet ovat yksinkertaistettuna seuraavat: 1. pienten pisaroiden kulkeutuminen sekoittumattomassa faasissa suodatinväliaineeseen, 2. pienten pisaroiden kiinnittyminen väliaineeseen, 3. pisarakoon kasvaminen, 4. yhtyminen ja pisaroiden kulkeutuminen väliaineessa sekä 5. pisaroiden erottuminen väliaineesta (Bansal, von Arnim, Stegmaier & Planck, 2011). Tarkemmin puhutaan koalesenssissa kolmesta eri päävaiheesta: lähestymisestä, kiinnittymisestä ja irrotuksesta (Moazed & Viraraghavan, 2002).

Lähestymistapahtumaan kuuluu dispergoidun faasin pisaroiden tuominen suodatinväliaineen pinnalle tai väliaineeseen jo kiinnittyneen pisaran pinnalle. Lähestymisvaiheen mekanismit ovat sieppaus (engl. interception), diffuusio, törmäysvaikutus (engl. inertial impaction), sähköstaattinen vetovoima, van der Waalsin voima sekä sedimentaatio. (Moazed & Viraraghavan, 2002.)

Kiinnittymisvaiheessa dispergoidun faasin pisarat syrjäyttävät suodatinväliaineen pinnalla olevan nestekalvon ja samalla kosteuttavat osittain väliaineen pinnan. Väliaineen kostuminen dispergoidun faasin avulla takaa pisaroiden yhtymisen väliaineen pinnalle muodostamalla kalvon, johon jälkimmäiset pisarat voivat myöhemmin yhtyä. Jos väliaine ei kuitenkaan kostu dispergoidun faasin avulla, niin pisaroiden yhtyminen tapahtuu väliaineen huokosissa. (Moazed & Viraraghavan, 2002.) Teorian mukaan kolmea erilaista koalesenssia tapahtuu mekanismin aikana: pisaroiden koalesenssi väliaineen pinnalla, vierekkäisten pisaroiden välinen koalesenssi huokostilassa sekä koalesenssi väliaineen sisällä koalisoituneen jatkuvafaasisen öljyn pinnassa (Spielman & Goren, 1970).

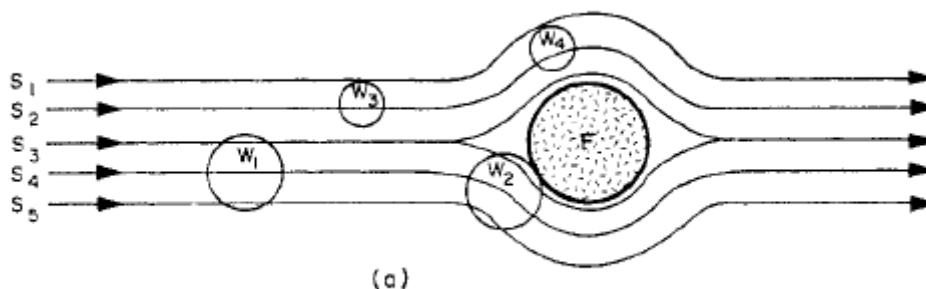
Viimeisessä vaiheessa, joka on irrotusvaihe, pisaran hydrodynaaminen voima voittaa pisaran ja materiaalin välisen adheesiovoiman. Koalesenssin päävaiheita ja mekanismeja käydään tarkemmin läpi seuraavissa luvuissa. (Srinivasan, Viraraghavan & Ng, 2012.)

2.1 Lähestyminen

Lähestymisellä tarkoitetaan pisaran lähestymistä väliaineeseen tai toiseen väliaineeseen jo kiinnittynyttä pisaraa kohti. Faasissa olevan pisaran tulee kulkeutua sopivalle etäisyydelle, jotta koalesenssin seuraava vaihe on mahdollinen. (Hazlett, 1969.) Vallitsevat mekanismit tässä vaiheessa ovat sieppaus, diffuusio, törmäysvaikutus, sähköstaattinen vetovoima, van der Waalsin voima ja sedimentaatio (Srinivasan *et al.*, 2012). Osa mekanismeista voi vaikuttaa samanaikaisesti. Mekanismeja tarkasteltaessa kuvitellaan tilanne, jossa yksi pyöreänmuotoinen partikkeli esittää väliainetta, johon eivät muut vieressä olevat partikkelit vaikuta. Lisäksi oletetaan, että virtaus on suoraviivaista. (Zamani & Maini, 2009.)

2.1.1 Sieppaus

Laminaarisessa virtauksessa partikkelit kulkeutuvat kohti suodatusväliaineen pintaan kuvan 2 mukaisesti. Kiinnittyminen sieppausmekanismin avulla on mahdollinen vain silloin, kun partikkelin halkaisija on suurempi kuin etäisyys kiinnittyvään väliaineeseen. Kuvassa 2 partikkeli W_3 lähestyy kuitua F samalta välimatkalta kuin kiinnittynyt partikkeli W_2 . Tämä ei kuitenkaan kiinnity, johtuen pienemmästä halkaisijasta ja liian suuresta etäisyydestä väliaineeseen. Pienet partikkelit eivät näin ollen pysty kiinnittymään pitkältä etäisyydeltä, vaan vaativat lähestymisen väliaineeseen lyhyemmän välimatkan. (Rushton *et al.*, 2000; Hazlett, 1969.) Sieppausmekanismi on erityisesti voimassa silloin, kun dispergoitujen faasin partikkelit ovat keskenään samankokoisia (Zamani & Maini, 2009).



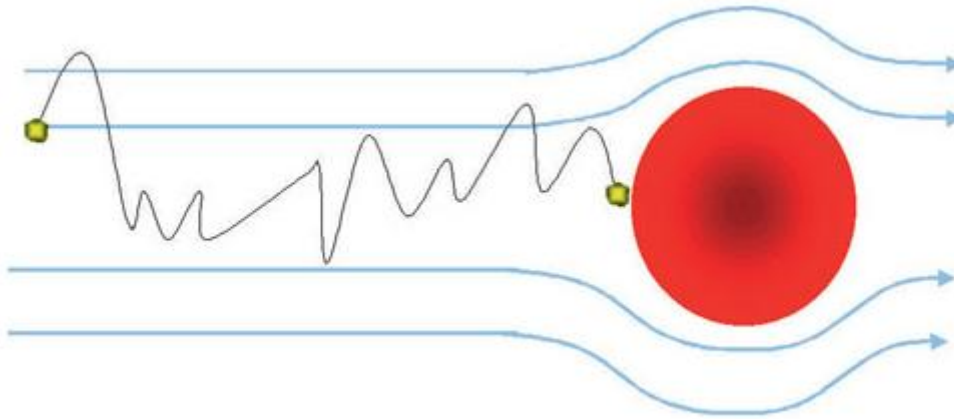
Kuva 2. Partikkeleiden kiinnittymismekanismi sieppauksella suodatinväliaineeseen (Hazlett, 1969).

Sieppausmekanismin tehokkuus vaihtelee suuresti väliaineen kuitukoon mukaan. Tutkimus osoitti, että $2\mu\text{m}$ kuitupartikkeli oli noin 15 kertaa tehokkaampi kuin $10\mu\text{m}$ partikkeli, kun testattiin $1\mu\text{m}$ kokoisten vesipartikkelien erotusta öljyfaasista. (Hazlett, 1969.)

Sieppausvaikutus on riippumaton virtausnopeudesta, kunhan nopeuden muutos ei ole niin suuri, että virtauskuva muuttuu. Myöskään hiukkasta irtirepivä voima ei saa olla suurempi kuin hiukkasan ja kuidun välinen sidosvoima. Sieppausvaikutus kasvaa, kun hiukkaskoko kasvaa, kuidun halkaisija pienenee ja kuitutiheys väliaineessa kasvaa. (Camfil, 2014.)

2.1.2 Diffuusio

Diffuusiota tapahtuu silloin, kun liike poikkeaa laminaarisesta virtauksesta. Poikittaisliikettä esiintyy sattumanvaraisen Brownin liikkeen johdosta. Kuvassa 3 on esitetty malli Brownin liikkeestä ja partikkelin kiinnittymisestä. Diffuusiosta johtuva kiinnittymismekanismi on tärkeä pienille massavirroille, varsinkin aerosolien suodatuksessa. Pienet partikkelit ovat alttiimpia joutumaan muiden partikkeleiden ”pommituksen” alaiseksi, mikä johtaa poikkeuksellisiin liikeratoihin. Tämä Brownin liike mahdollistaa partikkelin kiinnittymisen väliaineen pinnalle. Yleisesti diffuusiota tapahtuu vain partikkeleille, joiden halkaisija on pienempi kuin $1\mu\text{m}$. (Rushton *et al.*, 2000 ; Hazlett, 1969.) Diffuusio on partikkelin kokonaissiirtymistä konsentraatiogradientin suuntaan, aina siirtyen korkeammasta konsentraatiosta kohti matalampaa konsentraatiota (Talka, 2006).



Kuva 3. Diffuusion avulla tapahtuva kiinnittyminen väliaineeseen (Camfil, 2014).

Todennäköisyys, että hiukkaset koskettavat kuituja kasvaa, kun virtausnopeus pienenee, viskositeetti laskee, kuitujen halkaisija pienenee ja kuitutiheys materiaalissa kasvaa (Camfil, 2014).

Pecletin luku määrittelee diffuusion (Rushton *et al.*, 2000):

$$N_{Pe} = \frac{d_p U}{D} \quad (1)$$

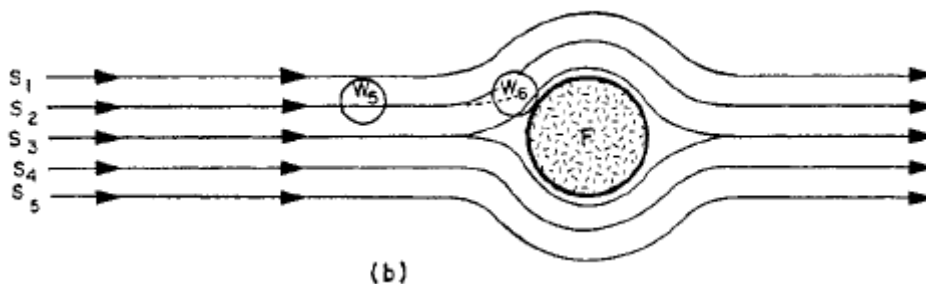
jossa

D	diffuusiokerroin
d_p	partikkelin halkaisija
U	nopeus.

2.1.3 Törmäysvaikutus

Partikkelit, joiden tiheys eroaa ympäröivän faasin tiheydestä, saattavat poiketa normaalista virtausviivasta. Partikkelit jatkavat näin ollen omaa rataansa ja törmäävät väliaineeseen, johon ne myös kiinnittyvät. Kuvassa 4 on esitetty partikkelin W_5 lähestyminen virtausviivassa väliainetta kohti. Partikkeli lähenee väliainetta tarpeeksi pienellä etäisyydellä kiinnityäkseen kohdassa W_6 . Mitä suurempi tiheys partikkelilla on verrattuna jatkuvaan faasiin,

sitä suuremmalla todennäköisyydellä se kiinnittyy. Tästä mekanismista käytetään myös nimityksiä hitausvaikutus tai nopeusvaikutus. (Hazlett, 1969 ; Camfil, 2014.)



Kuva 4. Kiinnittyminen törmäysvaikutusmenetelmällä (Hazlett, 1969).

Isoilla massavirroilla aerosolien suodatuksessa on tällä mekanismilla suuri merkitys, johtuen ilman alhaisesta tiheydestä ja viskositeetista. Öljy-vesi-seoksissa on tämän mekanismin merkitys vähäpätöisempi johtuen siitä, että tiheuserot eivät ole niin suuria ja nesteen viskositeetti on korkeampi kuin kaasujen. Tämä mekanismi on hallitseva 0.5 – 5.0 µm kokoisilla partikkeleilla. Suuret partikkelit eivät pysty kiertämään väliaineen partikkeleita, vaan ne väkisin törmäävät väliaineeseen. (Hazlett, 1969).

2.1.4 Sedimentaatio

Sedimentaatiomekanismi perustuu siihen, että partikkelin tiheys on suurempi kuin jatkuvan faasin ja partikkeli erottuu emulsioista painovoiman suuntaisesti. Tätä mekanismia kuvaa gravitaatioparametri N_G (Keir, Jegatheesan & Vigneswaran, 2009):

$$N_G = \frac{(\rho_p - \rho)d_p^2 g}{18\mu U} \quad (2)$$

jossa

ρ	nesteen tiheys
d_p	partikkelin halkaisija
g	gravitaatiovakio

U partikkelin lähestymisnopeus

Kyseinen dimensioton gravitaatioparametri kuvaa nesteen laskeutumisenopeuden ja lähestymisnopeuden suhdetta. Gravitaatioparametrin arvot ovat yleensä luokkaa 0-1.4. Gravitaatioparametrin arvolla 0 on partikkelin ja jatkuvan faasin tiheydet yhtä suuret. (Rushton *et al.*, 2000.)

2.2 Kiinnittyminen

Lähestymisvaiheen jälkeen on vuorossa kiinnittymisvaihe. Tämän vaiheen tarkoituksena on pisaran kiinnittyminen suodatinväliaineeseen tai jo siinä olevaan toiseen pisaraan. Tätä vaihetta vastustaa pisaran ja väliaineen välissä oleva rajapintakalvo. Tämän rajapintakalvon tulee aluksi ohentua tiettyyn mittaun, jotta kalvo murtuu ja kiinnittyminen mahdollistuu. Kiinnittymisvaiheessa dispergoitujen faasin pisarat syrjäyttävät nestekalvon materiaalin pinnalta samalla kostuttaen väliaineen pintaa. (Hazlett, 1969; Moazed & Viraraghavan, 2002; Srinivasan *et al.*, 2012.)

Sähköinen kaksoiskerros ja van der Waalsin voimat ovat vallitsevat voimat partikkeleiden kiinnittymisessä sekä irrotuksessa. Partikkelin pintavaraus vesiliuoksessa tasapainotetaan liuoksen vastakkaisvarauksisilla ioneilla. Tästä johtuen partikkelin ympärillä havaitaan sähköistä kaksoiskerrosta. (Zamani & Maini, 2009.) Emulsiot muodostavan sähköisen kaksoiskerros, joka koostuu kolmesta kerroksesta. Ensimmäinen on partikkelin pintavaraus, tämän yläpuolella on Stern kerros ja tämän jälkeen diffuusiokerros. Stern kerros koostuu partikkelin varauksen vastaioneista. Nämä ovat adsorboituneet pinnan päälle kiinteäksi kerrokseksi. (Lindroos, 2012.) Atomien ja molekyylien väliset van der Waalsin voimat perustuvat väliaineen ja liuoksessa olevien partikkeleiden väliseen vetovoimaan. Van der Waalsin voimat aiheuttavat adheesiovoiman, mikäli tätä voimaa ei olisi, hydrodynaaminen viipyminen estäisi partikkeleiden kiinnittymisen väliaineeseen. (Zamani & Maini, 2009.)

Yksinkertaisin menetelmä emulsioiden elektrostaattisten vuorovaikutusten arvioimiseksi on määrittää pintapotentialin arvo elektrokineettisen liikkuvuuden avulla. Tämä voidaan

määrittää vertaamalla diffuusiokerroksen ja ympäröivän nesteen välistä potentiaaliero. Potentiaaliero määritetään mittaamalla partikkeleiden liikkuvuutta sähkökentässä. Kyseistä potentiaaliero kutsutaan zeta-potentiaaliksi. Zeta-potentiaalin avulla voidaan eri partikkeleiden väliset repulsiivoimat määrittää. Repulsiivoimat riippuvat pintavarauksesta ja Stern kerroksen adsorboituneiden ioneiden konsentraatiosta. (Lindroos, 2012.) Partikkelin ja väliaineen kohdatessa voi sähköisestä kaksoiskerroksesta johtuen tapahtua joko vetovoimaa tai hylkimistä. Vastakkaismerkkisen varauksen omaavat partikkelit kiinnittyvä. (Zamani & Maini, 2009.) Alhaisilla zeta-potentiaaleilla partikkeleiden väliset repulsiivoimat pienentyvät ja koalesenssi mahdollistuu. Emulsio on stabiili silloin, kun zeta-potentiaali on yli ± 25 mV. (Lindroos, 2012.) Kaksoiskerroksessa, kun zeta-potentiaali lähenee arvoa nolla, tulee emulsiosta epästabiili ja erotus mahdollistuu. Tämä voidaan mahdollistaa lisäämällä epäorgaanisia elektrolyyttejä emulsioon. (Svarovsky, 1981.)

DLVO-teoria käsittää sähköisen repulsiivoiman sekä van der Waalsin voiman vuorovaikutukset. DLVO-teoria tulee tutkijoiden Derjaguin, Landaun, Verweyn ja Overbeekin mukaan. (Ichikawa, 2007.) Kahden partikkelin lähestyessään toisiaan muodostuu näiden välille kokonaisvuorovaikutusenergia. Kokonaisvuorovaikutusenergia määrittelee säilyykö emulsion stabiilisuus vai onko koalesenssi mahdollinen. Kokonaisvuorovaikutusenergia riippuu partikkeleiden kemiallisesta koostumuksesta ja varauksesta. Samanmerkkisen sähkövarauksen omaavat partikkelit hylkivät toisiaan, kun taas samanlaisen kemiallisen koostumuksen omaavien välille syntyy puoleensavetäviä van der Waalsin voimia. (Lindroos, 2012.) Van der Waalsin voimat dominoivat silloin, kun pintojen välinen ero on pieni. Se on myös epäherkkä elektrolyytin konsentraatiolle. Sähköisen kaksoiskerrostuman repulsiivoima on voimakas pidemmällä etäisyyksillä ja elektrolyyttien konsentraation vaikutus on tähän suuri. (Ichikawa, 2007.) DLVO-teorian avulla voidaan näiden kahden kokonaisvuorovaikutusta tarkastella seuraavan yhtälön avulla:

$$V_{tot} = V_{att} + V_{rep} \quad (3)$$

jossa

V_{att} van der Waalsin attraktiivoima

V_{rep} sähköinen repulsiivoima

Van der Waalsin voima on kääntäen verrannollinen partikkeleiden etäisyyden kuudenteen potenssiin ja sähköinen repulsiovoima kääntäen verrannollinen partikkeleiden etäisyyden 12. potenssiin. (Lindroos, 2012.)

2.3 Irrotus

Kiinnittymisen jälkeen pisarat jatkavat kasvamista, kunnes veto- ja painovoima irrottavat ne väliaineesta (Dickenson, 1992). Pisaraan vaikuttavan hydrodynaamisen voiman tulee voittaa pisan ja kuidun välissä oleva adheesiovoima. Irrotusvaiheessa olevien pisaroiden kokoon vaikuttavat virtausnopeus, rajapinnan ominaisuudet sekä kuitukoko. (Moazed & Viraraghavan, 2002.) Pienempi väliaineen kuitukoko mahdollistaa helpomman irrotuksen, lisäksi suurempi virtausnopeus helpottaa pienempien pisaroiden irrotusta (Hazlett, 1969).

2.4 Koalesenssiin vaikuttavat parametrit

Koalesenssiin vaikuttavat emulsion fysikaaliset sekä kemialliset ominaisuudet (pisarakoko, pintajännitys, tiheys, pinta-aktiiviset ainesosat, sisäinen geometria ja viskositeetti), toimintaolosuhteet (massavirta, paine-ero, emulsion konsentraatio, viipymäaika väliaineessa), väliaineen valinta (kostuvuus, huokoiskoko, kuidun hienorakeisuus, permeabiliteetti, paksuus, huokoisuus ja niin edelleen) sekä suodatuspedin ominaisuudet (pituus/paksuus, ominaispinta-ala). (Bansal *et al.*, 2011; Jingquan & Yongan, 2005 & Govedarica, Secerov Sokolovic, Sokolovic & Sokolovic, 2013.) Koalesenssin täydellinen ymmärtäminen ja ennakoiminen on erittäin haastavaa, johtuen edellä mainittujen prosessiparametrien riippuvuudesta toisiinsa (Srinivasan *et al.*, 2012).

Yleisesti voidaan todeta, että koalesenssitehokkuus laskee massavirran ja konsentraation kasvaessa, paranee huokosen väliaineen ominaispinta-alan kasvaessa, paksumpi peti takaa paremman tehokkuuden, karkeat suspensiot suodattuvat helpommin kuin hienommat partikkelit sekä korkeat toimintalämpötilat parantavat koalesenssitehokkuutta. Kuitenkin, näihin selviltä tuntuviin tekijöihin tulee suhtautua varauksella. (Jingquan & Yongan, 2005;

Shin & Chase, 2004.) Eri tutkimukset antavat hieman ristiriitaista tietoa kyseisten parametrien vaikutuksesta sekä merkityksestä koalesenssisuodatukseen.

Secerov Sokolovic et al. kirjoittivat artikkelit ” Effect of Working Conditions on Bed Coalescence of an Oil-in-Water Emulsion Using a Polyurethane Foam Bed” ja ” Effect of Bed Length on Steady-State Coalescence of Oil-in-Water Emulsion”, jotka selvittävät virtausnopeuden, petipituuden sekä konsentraation merkitystä koalesenssissa. Kyseisien tutkimuksien tärkeimpiä tuloksia, sekä muiden parametrien vaikutusta selvennetään seuraavissa luvuissa.

2.4.1 Konsentraatio

Öljyfaasin tärkeimmät seurattavat ominaisuudet ovat viskositeetti, pintajännitys, konsentraatio, emulsiivisyys (engl. emulsivity) ja dialektrisyyskerroin (Sokolovic, Govedarica, & Sokolovic, 2014). Kokonaiskoalesenssitehokkuus heikkenee öljykonsentraation kasvaessa. Koalesenssissa tapahtuu kahdenlaisia törmäyksiä. Ensimmäiset törmäykset tapahtuvat nesteen öljypisaroiden sekä väliaineen pinnassa olevien pisaroiden välillä. Toiset törmäykset tapahtuvat minkä tahansa kahden öljypisaran välillä virtauksessa. Emulsion öljypitoisuuden lisääntyessä kasvaa samalla öljyn lukumäärätiheys silloin, kun pisaroiden kokoja-kauma ei muutu. Tämä aiheuttaa pisaroiden törmäyksien kasvun nestevirrassa. Kuitenkin on oletettu, että toisen vaiheen lisääntyneet törmäykset parantaisivat kokonaiskoalesenssitehokkuutta. Tutkimukset ovat kuitenkin osoittaneet, että ensimmäisen tyypin törmäykset hallitsevat koalesenssia granulaarisissa väliaineissa. (Jingquan & Yongan, 2005.)

2.4.2 Pedin pituus ja virtausnopeus

Suodattimet jaotellaan kolmeen eri luokkaan niiden petipituuksien mukaan seuraavasti: matala ($<3\text{cm}$), keski ($3\text{cm}<L<200\text{cm}$) ja ääretön. Matalia petejä käytetään teollisuuden kalvomenetelmissä, keskipituisia syväsuodatuksissa sekä äärettömiä maanalaisissa suodatusmenetelmissä. On muistettava se, että näille kolmelle eri systeemille voi jotkut ilmiöt olla samanlaisia, mutta toisaalta taas hyvin erilaisia. (Secerov Sokolovic, J. & Sokolovic,

2007.) Monet tutkimukset osoittivat, että suodatustehokkuuteen vaikuttaa suodattimen pedin pituus. Pidempi peti parantaa tehokkuutta, kuitenkin on olemassa kriittinen petipituus, jonka jälkeen tehokkuus ei enää parane. (Shin & Chase, 2004.)

Taulukossa 1 on esitetty tutkimuksen tulokset eri öljypitoisuuksille ja petipituuksille sekä näiden kriittiset virtausnopeudet. Tässä tutkimuksessa tutkittiin petejä pituuksilla 3-15 cm ja öljypitoisuuksilla 500–2000 mg/l. Tutkimuksessa huomattiin, että kriittinen nopeus oli riippuvainen öljykonsentraatiosta. Pedin pituuden ollessa 3 cm laski kriittinen virtausnopeus öljykonsentraation noustessa. Pidemmissä pedeissä tuli kriittisestä virtausnopeudesta riippumaton öljyn konsentraatiosta. Minimipetipituuden sijasta olisi järkevämpi käyttää ilmaisua ”kriittinen pedin pituus”. Tämä kriittinen pedin pituus on riippuvainen pedin permeabiliteetista, emulsion öljykonsentraatiosta sekä virtausominaisuuksista. Kriittinen pedin pituus tulee määrittää jokaiselle sovellukselle erikseen. Näin pystytään takaamaan mahdollisimman suuri koalesenssitehokkuus. (Secerov Sokolovic, J. & Sokolovic, 2007.)

Kriittisessä pedin pituudessa on koalesenssi herkkä öljypitoisuuksien muutoksille. Kriittisen pedin pituuden alapuolella muuttui kriittinen virtausnopeus dramaattisesti öljykonsentraation noustessa. Prosessin herkkyys kasvaa pedin pituuden sekä permeabiliteetin pienentyessä. Lyhyissä pedeissä, alhaisemmalla permeabiliteetilla, kasvoi öljykonsentraatio poisteissa huomattavasti. (Secerov Sokolovic, J. & Sokolovic, 2007.)

Taulukko 1. Kriittiset virtausnopeudet eri öljypitoisuuksille ja petipituuksille (Secerov Sokolovic, Sokolovic & Dokovic, 1997).

	Pedin pituus (cm)				
	3	5	7	10	15
Konsentraatio (mg/l)	Kriittinen virtausnopeus (m/h)				
500	26.60	37.90		30.20	38.00
800	25.60	32.00	27.50	30.00	36.00
1100	24.10	32.00	27.00	30.50	36.00
1400	24.70	30.00	28.00	30.20	36.00
2000	23.40	29.00	28.00	30.00	35.00

Suurin mahdollinen kriittinen virtausnopeus (38m/h) saavutettiin pienimmällä öljypitoisuudella ja pisimmällä pedillä. Kun taas pienin (23.40 m/h) suurimmalla öljypitoisuudella

ja lyhimällä pedillä. Kriittisten virtausnopeuksien alapuolella poisteen öljypitoisuus riippuu vain osittain virtausnopeudesta. Toisaalta kriittisen virtausnopeuden yläpuolella olevilla virtausnopeuksilla öljypitoisuudet poisteessa kasvoivat, johtuen siinä olevien pienten pisaroiden määrästä. Pienten pisaroiden määrä johtui siitä, että pisarat eivät olleet koalesoituneet väliaineeseen suodatuksen aikana. Tässä tapauksessa, joko koalesenssiin ei ollut tarpeeksi aikaa, tai pienet pisarat erottuivat jatkuvasta faasista hydrodynaamisten voimien johdosta. (Secerov Sokolovic *et al.*, 1997.)

Tutkimuksessa saavutettiin lähestulkoon sama tehokkuus petipituuksille 7 ja 15 cm, mikä viittaisi uudelleendispergointiin sekä uudelleenkoalesenssiin. Tämä tarkoittaa sitä, että peti käyttäytyi samalla tavalla kuin siinä olisi ollut kaksi erillistä petiä peräkkäin. Isommaksi kasvaneet öljypisarot kulkeutuivat jäljellä olevan pedin läpi uudelleendispergoituen ja tästä syntyneet pisarat saattoivat koalesenssisoitua uudestaan. Jos pelkästään uudelleendispergointia olisi tapahtunut, olisi poisteen öljypitoisuus noussut. Öljypitoisuuden nousua ei havaittu, joten voidaan olettaa, että myös uudelleenkoalesenssia tapahtui. (Secerov Sokolovic *et al.*, 1997.)

Suodatustehokkuudelle voidaan määrittää lineaarinen riippuvuus virtausnopeuden kanssa. Kaikissa tapauksissa suodatustehokkuus laski virtausnopeuden kasvaessa. Alhaisilla nopeuksilla oli suodatustehokkuus riippumaton suodatettavan emulsion öljykonsentraatiosta. Korkeimmilla nopeuksilla havaittiin selvästi alhaisempi tehokkuus öljykonsentraation kasvaessa. (Secerov Sokolovic *et al.*, 1997.) Pedin paksuus takaa paremman koalesenssitehokkuuden, joka on ymmärrettävää, koska kokonaistilavuus ja kontakti-pinta-ala kasvavat (Secerov Sokolovic, J. & Sokolovic, 2007).

2.4.3 Permeabiliteetti

Tutkimukset ovat osoittaneet, että suodatustehokkuus oli riippuvainen pedin permeabiliteetista. Permeabiliteetilla on vaikutusta suodatustehokkuuteen vain tiettyyn tasoon asti, josta käytetään nimitystä ”kriittinen permeabiliteetti”. Tämän alapuolella olevat permeabiliteetit tuovat systeemin epästabiilisuutta, joka johtaa alhaiseen ja vaikeasti ennustettavaan suodatustehokkuuteen. Näin ollen on erittäin tärkeää, että kriittinen permeabiliteetti aina määrite-

tään jokaiselle systeemille erikseen, ja pyrittäisiin operoimaan korkeimmilla mahdollisilla permeabiliteeteilla. (Secerov Sokolovic & Sokolovic, 2004.)

Alhainen permeabiliteetti viittaa pienempään huokoskokoon. Tämä nostaa välitilanopeutta (nesteiden nopeutta väliaineen huokosten sisällä) sekä samalla systeemin kokonaistoimintanopeutta. Korkeat välitilanopeudet alentavat kiinnittymisaikaa, joka johtaa huonompaan pisaran kiinnittymistodennäköisyyteen sekä huonompaan koalesenssiin. Optimaalisella permeabiliteetillä voidaan kriittistä virtausnopeutta nostaa. (Secerov Sokolovic & Sokolovic, 2004.)

2.4.4 Kostuvuus ja kontaktikulman määrittäminen

Väliaineen kostuminen on erittäin tärkeä ilmiö koalesenssissa niin öljy-vesi-emulsioilla kuin vesi-öljy-emulsioilla. Väliaineen tulisi välillisesti kostua dispergoivasta faasista. Dispergoitunut faasi ei kuitenkaan saisi kostuttaa väliainetta kylläiseksi, koska silloin saattaa tukkeutuvia väliaineen pinnalle muodostua. (Shin & Chase, 2004.) Väliaineet, joilla on korkeampi kostuvuus, toimivat tehokkaammin nostoen kuitenkin systeemin paine-eroa (Govedarica *et al.*, 2013). Väliaineen kostuvuus riippuu kuidun pintaominaisuuksista sekä väliaineen huokoisuudesta (Kulkarni, Patel & Chase, 2012).

Kostuvuuden määrittämiseen on olemassa useampi menetelmä. Yksinkertaisimmat ja yleisimmin käytössä olevat menetelmät perustuvat kontaktikulman määrittämiseen. Dispergoituneen faasin pisaran ja väliaineen pinnan välinen kontaktikulma määrittää kostuvuuden. Kontaktikulma voidaan määrittää visualisesti (optisilla laitteilla/mittareilla) tai yhtälöiden avulla. Kontaktikulman määrittämiseen tarvitaan pisaran pituus, pisaran halkaisija sekä kuidun halkaisija. (Shin & Chase, 2004.) Kontaktikulman määrittäminen visuaalisesti on hankalaa pienillä pisaroilla. Tällöin voidaan kostuvuutta tarkastella yhtälöiden avulla. Tässä luvussa esitetään muutama malli kontaktikulman sekä kostuvuuden määrittämiseksi.

Kostuvuutta voidaan ennustaa seuraavalla yhtälöllä, silloin kun kontaktikulma on määritetty (Shin & Chase, 2004):

$$\tau = \gamma_{LV} \cos\theta \quad (4)$$

jossa

γ_{LV}	nesteen pintajännitys
θ	kontaktikulma

Toinen yleisesti käytössä oleva menetelmä on niin sanottu epäsuora kapillaarinen nousumenetelmä. Tällä menetelmällä voidaan kontaktikulma laskennallisesti määrittää. Kapillaarinousumenetelmässä neste nousee väliaineen partikkeleista koostuvan pedin läpi, joko putkessa tai pystysuorassa litteässä levyssä. Molemmat menetelmät perustuvat kuitenkin kapillaarisuuteen tai kapillaaripaineeseen, jotka aiheuttavat nesteen liikkumisen gravitaatiota vastaan. (Nowak, Robbins, Combes, Stitt & Pacek, 2013.) Eräs kapillaarivoimiin perustuva menetelmä on Washburnin menetelmä. Washburnin menetelmä määrittää korkeuden, h , tietyn ajan, t , kuluttua seuraavasti (Kulkarni *et al.*, 2012):

$$h^2 = \frac{r_{eff} \cos \theta_A \gamma t}{2\eta} \quad (5)$$

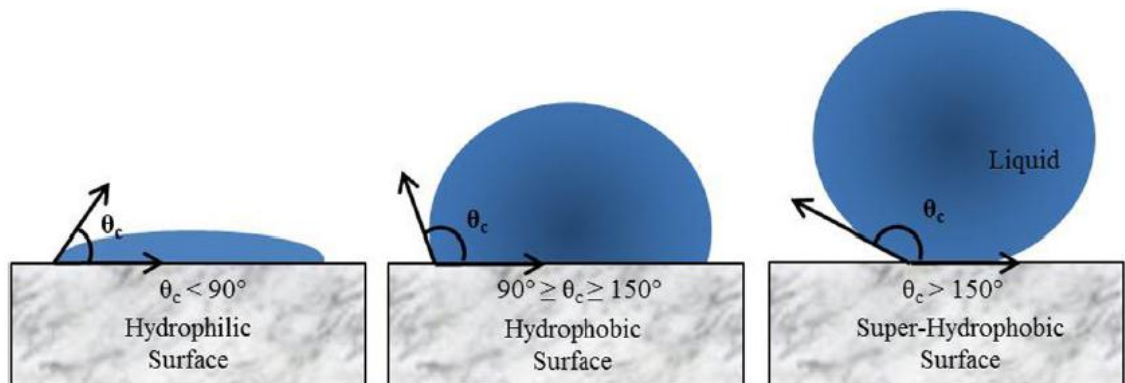
jossa

γ	nesteen pintajännitys
η	nesteen viskositeetti
θ	kontaktikulma
t	aika
r_{eff}	kapillaarisäde

Suodatuksessa käytettävät väliaineen koostumus ei ole tasainen, joten tästä johtuen kapillaarimenetelmässä käytettävä säde ei ole todellinen. Tässä yhtälössä käytetään säteenä r_{eff} , joka on vaikuttava kapillaarisäde, joka on määritetty väliaineen huokossäteen mukaan. R_{eff} on vaikea määrittää, joten yhtälöllä on mahdollisuus merkittävään virheeseen. (Kulkarni *et al.*, 2012.)

2.4.5 Kontaktikulman vaikutus

Kontaktikulmaa käytetään kostuvuuden määrittämiseen. Pinta on hydrofiilinen, jos $\theta_c < 90^\circ$, hydrofobinen välillä $90^\circ < \theta_c < 150^\circ$ ja superhydrofobinen kun θ_c on vähintään 150° . Hydrofiilisella tarkoitetaan vesihakuista pintaa ja hydrofobisella vettä hylkivää, kun taas oleo/lipofiilisellä öljyä vastaanottavaa pintaa. Kuvassa 5 on esitetty pisaran käyttäytyminen eri pinnoilla, sekä niiden kontaktikulmat. (Gomes, de Souza & Silva, 2013.) Kontaktikulman ollessa 0° esittää tämä täydellistä kostumista ja kontaktikulman ollessa 180° ei kostumista ole tapahtunut. Kontaktikulmaa kasvattamalla voidaan väliaineen kostumista estää. (Shin & Chase, 2004.)



Kuva 5. Vesipisaran kontaktikulmat erilaisilla pinnoilla (Gomes *et al.*, 2013).

Superhydrofobisilla pinnoilla on kontaktikulma yli 150° , näiden tiedetään vähentävän väliaineen tukkeutumista, suojelevan väliaineen pintaa sekä parantavan neste-neste-erotusta. Superhydrofobisen pinnan saavuttamiseksi tulee sen omata tietty kemiallinen hydrofobisuus ja pinnan karheus. Kemiallisella hydrofobisuudella päästään vain 120 asteen kontaktikulmaan. Suuremman kontaktikulman saavuttamiseksi täytyy pinnan karheutta nostaa. (Nilsson & Rothstein, 2011.) Veden koalesenssissa pisaroilla oli pidempi viipymäaika hydrofiilisella pinnalla. Hydrofobisella pinnalla oli koalesenssi rajoittunutta tai sitä ei tapahtunut ollenkaan. (Kulkarni *et al.*, 2012.) Yleisesti, mitä suurempi kontaktikulma, sitä alhaisempi on kostuvuus ja sitä suurempi on kiinnittyvyys toiseen pisaraan (Nowak *et al.*, 2013).

On huomattu, että eri menetelmät antavat eri tuloksia kontaktikulmalle. Esimerkiksi eräässä tutkimuksessa sirkoniumoksidin ja veden välinen kontaktikulma vaihteli 34 ° - 73° riippuen käytetystä menetelmästä. Samanlaisia tuloksia on saatu öljysuodatuksessa. Öljysuodatuksessa pisaran kiinnittymismenetelmä osoitti, että väliaine oli selvästi kostunut. Kapillaarimenetelmällä (massaan perustuvalla) saatiin kontaktikulmiksi 70°–90°, joka viittaa taas siihen, että kostumista ei olisi juurikaan pitänyt tapahtua. Korkeuteen perustuva kapillaarimenetelmä antoi taas kontaktikulmiksi 37°-54°, mikä viittaa osittaiseen kostumiseen. (Nowak *et al.*, 2013.)

Kostuvuutta tarkasteltaessa on käytössä myös niin sanottu lipofiinen/hydrofiilinen suhde. Tämä määrittää kuinka väliaine toimii, kun se on kontaktissa poolittoman (öljy) nesteen kanssa verrattuna pooliseen (vesi) nesteeseen. Lipofiilinen/hydrofiilinen suhde määritetään seuraavan yhtälön avulla (Kulkarni *et al.*, 2012):

$$\frac{L}{H} = \frac{\cos\theta_0}{\cos\theta_w} \quad (6)$$

missä

θ_0	öljyn kontaktikulma
θ_w	veden kontaktikulma

L/H ollessa 1, tarkoittaa tämä sitä, että väliaineella on yhtä suuri kostuvuus vesi sekä öljyfaasissa. Mikäli L/H on suurempi kuin 1 on väliaine tällöin hydrofobinen. Väliaine on hydrofiilinen L/H suhteen ollessa pienempi kuin 1. Väliaineita verrattaessa korkeimmilla L/H-arvoilla on kostuvuus suurempaa, myös paine-ero pienenee L/H-arvon kasvaessa. (Kulkarni *et al.* 2012.)

2.4.6 Levittäytymiskerroin

Öljy-vesi-emulsion ja tason pinnan välistä vuorovaikutusta kuvataan öljyn levittäytymiskertoimen (engl. spreading coefficient) SC avulla, joka voidaan laskea yhtälöllä (Wang, Qin & Dai, 2012):

$$SC = \gamma_{sw} - \gamma_{so} - \gamma_{ow} \quad (7)$$

jossa

γ_{so}	tason ja öljyfaasin välinen pintajännitys
γ_{sw}	tason ja vesifaasin välinen pintajännitys
γ_{ow}	vesi- ja öljyfaasin välinen pintajännitys

Suurempi levittäytymiskerroin ennustaa vahvemman kiinnittymisen öljypisaran ja pinnan välille (Wang *et al.*, 2012).

2.4.7 Paine-ero

Paine-eron määrittäminen pedin läpi on yksi tärkeimmistä hydrodynaamisista parametreista suodatusmenetelmää suunniteltaessa (Srinivasan *et al.*, 2012). Yleinen Carman-Kozeny yhtälö kuvaaman paine-eroa koalesenssisuodatuksessa on seuraava (Jingquan & Yongan, 2005):

$$\Delta P = \frac{UL\eta k(1-\varphi)^2 A_0^2}{\varphi^3} \quad (8)$$

jossa

ΔP	paine-ero koalesenssi pedin läpi
η	nesteen viskositeetti
U	virtausnopeus poikkipinta-alaa kohden
L	koalesenssipedin pituus
k	Kozeny-vakio
φ	huokoisuus
A_0	ominaispinta-ala suodatinväliaineen kiintoaineen tilavuutta kohti

Kozeny-vakio voidaan määrittää seuraavasta

$$k = k_0 T^2 \quad (9)$$

jossa

k_0	muotokerroin
T	mutkittelevuuskerroin

Kozeny-vakion määrittäminen voi olla hankalaa varsinkin granulaarisille pedeille. Näissä tapauksissa Kozeny-vakion määrittäminen vaatii geometrista tarkastelua. Kozeny-vakio vaihtelee kuidun koon ja muodon mukaan. Yleisesti Kozeny-vakio kuitupedeille on 8-10, missä kuitupartikkelin koko on noin 10 μm . (Jingquan & Yongan, 2005.)

2.5 Suodatustehokkuus

Suodatustehokkuus riippuu nesteen ja emulsion ominaisuuksista, kuten tiheys, viskositeetti ja pisarakoko. Tehokkuus riippuu myös väliaineen ominaisuuksista, kuten kostuvuus, kuitukoko, kuitujen järjestäytyminen, huokoisuus, sideainepitoisuus ja pedin pituus. Öljyn massaviralla on myös suuri merkitys, koska se kontrolloi pisaroiden erotuskykyä ja koalesenssia. (Kulkarni *et al.*, 2012.)

Suodatustehokkuutta voidaan kuvata usealla eri menetelmällä ja parametrilla. Tässä luvussa käydään läpi muutama esimerkki. Suodattimen toimintatehokkuutta voidaan kuvata erotusasteen yhtälöllä (Zamani & Maini, 2009):

$$E = \frac{C_{in} - C_{eff}}{C_{in}} \quad (10)$$

jossa

C_{in}	sisään menevän nesteen konsentraatio
C_{eff}	poisteen konsentraatio

Sherony ja Kintner määrittivät kokonaiskoalesenssitehokkuuden n_c , jossa otetaan huomioon kiinnittymistehokkuus sekä jakeen törmäyksien määrät koalesenssissa (Shin & Chase, 2004):

$$1 - E = \exp \left\{ - \frac{3(1-\varepsilon)S \left(1 + \frac{d_u}{d_f} \right)}{4d_f(1-S)} \eta_c L \right\} \quad (11)$$

jossa

ε	tyhjän tilan osuus suodatinpedissä
L	suodatinväliaineen paksuus
S	keskimääräinen saturaatio
d_u	ylävirran pisaran keskimääräinen halkaisija
d_f	väliaineen kuidun halkaisija

Tätä menetelmää on toistaiseksi testattu hyvin vähän ja granulaariselle väliaineelle menetelmää ei ole riittävästi arvioitu (Srinivasan *et al.*, 2012).

Dispergoituneen nesteen virratessa huokoisen väliaineen läpi, johon osa dispergoituneen faasin pisaroista on jo kiinnittynyt, voi vapaasti virtaavat pisarat yhtyä muiden pisaroiden kanssa. Jokainen lähestyminen, ei aina johda koalesenssiin. Aineellista koalesenssin tehokkuutta tarkasteltaessa, kehitettiin niin sanottu Coualalogloun yhtälö:

$$\eta = \exp \left(- \frac{t_d}{t_c} \right) \quad (12)$$

jossa

t_c	kontaktaiaika
t_d	koalesenssiaika

Kahden toisiaan lähestyvän pisaran nesterajakalvon ohentumiseen kuluva aika kuvataan parametrilla t_d . Ohentumisella tarkoitetaan ohentumista ” kriittisen paksuuteen”. (Krasinski, 2013.)

Neljäs menetelmä on määrittää laatukerroin QF Brownin yhtälön mukaan (Shin & Chase, 2004):

$$QF = \frac{-\ln\left(\frac{C_{eff}}{C_{in}}\right)}{\Delta P} \quad (13)$$

jossa

ΔP	paine-ero
C_{in}	sisään menevän nesteen konsentraatio
C_{eff}	poisteen konsentraatio

3. TEOLLINEN ÖLJY

Öljyiset jätevedet ovat ongelmana monilla teollisuuden aloilla kuten elintarviketeollisuudessa, kemianteollisuudessa, öljynjalostamoissa sekä metalliteollisuudessa. Öljypitoisuus jätevesissä on erityisen korkea varsinkin raakaöljyn puhdistuksessa, metalliteollisuudessa sekä kasviöljylaitoksissa. Jätevesien puhdistuksessa on käytettävä sellaisia menetelmiä, joilla päästään lain asettamien jätevesien öljypitoisuuden alle. Lain asettama öljyjätevesipitoisuus on 5mg/dm^3 . (Maiti, Mishra, Bhattacharay & Joshi, 2011.) Öljy-vesi-seoksissa voi öljy esiintyä vapaassa muodossa, emulsiossa, liuoksessa tai dispergoituneena. Pisarakoon mukaan voidaan öljyn esiintyminen jakaa seuraavasti:

- vapaassa muodossa, kun pisara koko on yli $150\ \mu\text{m}$
- dispergoituneessa muodossa, kun pisarakoko on $20\text{--}150\ \mu\text{m}$
- emulsiossa, kun pisarakoko on $5\text{--}20\ \mu\text{m}$
- liukoisessa, kun pisarakoko on alle $5\ \mu\text{m}$ (Srinivasan *et al.*, 2012).

Emulsio on seos kahdesta tai useammasta sekoittumattomasta nesteestä. Toinen neste (dispergoitunut faasi) on dispergoitunut toiseen nesteeseen (jatkuvafaasi). Nesteiden välillä olevaa rajaa kutsutaan rajapinnaksi. Öljy-vesi-emulsiot sisältävät noin 60–80 % vettä ja loput öljyä. Öljyfaasi voi sekoittua vesifaasin pumppauksen aikana tai muilla keinoin, jotka hajottavat dispergoituneen faasin suuremmat pisarat pienemmiksi. Tämä johtaa erittäin stabiileihin öljy-vesi-emulsioihin. (Kundu & Mishra, 2013.)

Sekoittumaton öljy-vesi-seos on yleisesti vapaassa muodossa tai dispergoituneessa muodossa. Öljy-vesi-seokset (o/w) sekä vesi-öljy-seokset (w/o) ovat hankalia käsitellä, koska ne ovat pysyvässä muodossa. Näille emulsiolle on tyypillistä pienet pisarakoot ja korkea stabiilisuus. Seoksien stabiilisuus johtuu pisaroiden välisistä vahvoista repulsiivoimista. Nämä jätevedet sisältävät rajapintakalvon ja sähköstaattista hylkimisvoimaa, jotka operoivat pisaroissa säilyttäen emulsion stabiilisuuden. Näin ollen perinteisellä gravitaatioon perustuvalla menetelmällä ei erotusta juurikaan tapahdu. (Krasinski, 2013.) Epästabiileiden emulsioiden eri faaseilla on taipumus erottautua toisistaan itsestään. Tämän tyyppisten emulsioiden erotusmenetelmäksi taas gravitaatiomenetelmä sopii. (Maiti *et al.*, 2011.)

Tehokkaalla syväsuodatusmenetelmällä voidaan emulsion stabiilisuus poistaa sekä pisaroiden koalesenssi taata. Neste-neste-erotus huokosessa väliaineessa on taloudellisin vaihtoehto öljyn erotukselle jätevesistä. Koalesenssisuodatusmenetelmän rakenteen suunnittelu on suuressa arvossa koalesenssitehokkuutta määritettäessä. Pienten pisaroiden talteenotto täytyy pystyä maksimoimaan, kuitenkin niin ettei uudelleendispergointia pääse tapahtumaan. Tämä vaatiikin yleensä monikerrospetirakenteen. (Krasinski, 2013.)

4. SOVELLUKSET

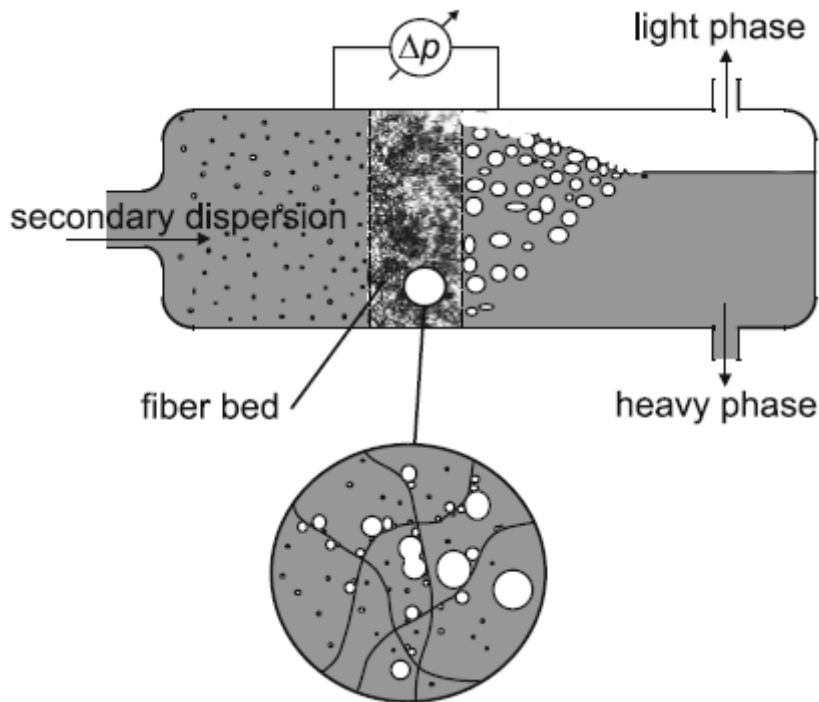
Perinteiset erotusmenetelmät öljy-vesi-emulsioille ovat gravitaatioon perustuva erotus, kemialliset menetelmät, biologiset menetelmät, flotaatio, fysikaaliset menetelmät, kalvosuodatus sekä muut suodatusmenetelmät. Gravitaatioerotus on yleisesti tehoton pieni-pisaraisille emulsioille. Kemialliset menetelmät käyttävät apuaineita, jotka tulee myöhemmin poistaa prosessista. Fysikaaliset menetelmät tarvitsevat energiaa, jotka nostavat käyttökustannuksia. Perinteisissä suodatusmenetelmissä on väliaineen tukkeutuminen yleistä. (Wang *et al.*, 2012.)

Teollisuuden öljyiset jätteet ovat niin sanottuja öljy-vesi-emulsioita. Syväsuodatus on tyyppillinen menetelmä öljyn poistoon. Menetelmä soveltuu parhaita silloin, kun öljypartikkelit ovat kooltaan alle 10 μ m ja öljykonsentraatio emulsioissa on matala. Syväsuodatuksen edut muihin menetelmiin verrattuna ovat pieni tilantarve, helpompi operointi sekä alhaisemmat käyttökustannukset. (Yang & Chang, 2008.)

4.1 Syväsuodatus

Öljy-neste-emulsioiden erottamiseen, varsinkin pisarakoon ollessa alle 100 μ m, on yleisin käytössä oleva menetelmä syväpetisuodatus koalesenssimekanismilla (Secerov Sokolovic, Govedarica & Sokolovic, 2010). Syväsuodatuksessa partikkelit erotetaan nesteestä johtamalla se granulaarisen tai kuitumaisen väliaineen läpi. Syväsuodatus eroaa muista suodatusmenetelmistä siinä, että erotettavat partikkelit jatkuvassa faasissa ovat pienempiä kuin väliaineen partikkelit. Teollisuudessa käytetään syväsuodatusta usein koagulaation, flokkauksen ja sedimentaation jälkeen. (Keir *et al.*, 2009.) Syväsuodatuksesta on olemassa useampia sovelluksia, kuitenkin periaatteet ovat näissä kaikissa samat. Tässä työssä keskitytään tarkemmin muutamaankin käytössä olevaan sovellukseen.

Kuvassa 6 on esitetty syväsuodatuksen periaate kuitupedille. Sama periaate pätee muidenkin tyyppisten väliaineiden kohdalla. Kuitupeti sisältää kuituja, joiden halkaisija on noin 10 μ m. Neste-neste-emulsio pumpataan kuitupedin läpi, jossa pisarat erottuvat koalesenssin avulla kuidun pinnalle. Pisaroiden kasvettua tarpeeksi suuriksi irtoavat ne painovoiman ansioista. Suodatuspedin jälkeen on niin sanottu laskeutusosa, jossa irronneet pisarat asetuvat ja josta ne voidaan erotella poistoventtiilin kautta. Kuitupedin käyttö kemianteollisuudessa on kasvussa, johtuen sen suuresta tehokkuudesta ja yksinkertaisesta rakenteesta. (Speth, Pfennig, Chatterjee & Franken, 2002.)



Kuva 6. Syväsuodatuksen periaate kuitumaisella suodatuspedillä (Speth *et al.*, 2002).

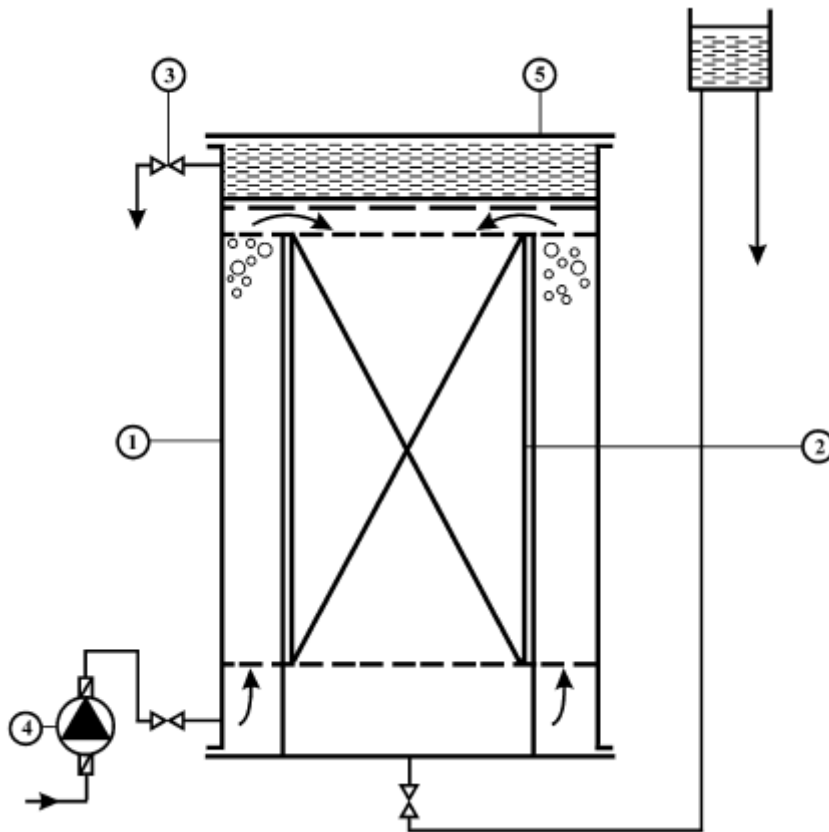
4.1.1 Rakenne

Tyypilliset syväsuodattimet ovat 0,5-3 metriä korkeita sylinterinmuotoisia ja halkaisijaltaan 1 m leveitä. Suodatinpeti on yleensä tehty hiekasta, sorasta, antrasiitista tai muista materiaaleista. Suodatinpedissä käytettävien väliaineiden partikkelikoko on 0,4-5mm. Pienemmät väliaineen partikkelit mahdollistavat suuremman petipinta-alan, mutta paine-ero ja likaantuminen kasvavat. Suodattimen rakenne on yleensä sellainen, että käytetään kahta eri väliainetta peräkkäin. Väliaineina käytetään joko kahta eri materiaalia tai samaa väliainetta eri partikkelikoolle. (Rushton *et al.*, 2000.) Taulukossa 2 on verrattu eri syväsuodatusprosesseja. Vertailussa on käytetty ylhäältä alaspäin virtaavaa suodatusta hiekalla, alhaalta ylöspäin virtaavaa karkeaa hiekkasuodatusta sekä alhaalta ylöspäin virtaavaa Dual-Media-suodatinta.

Taulukko 2. Eri syväsuodatusmenetelmien vertailu, sekä näiden ominaisuudet (Rushto *et al.*, 2000).

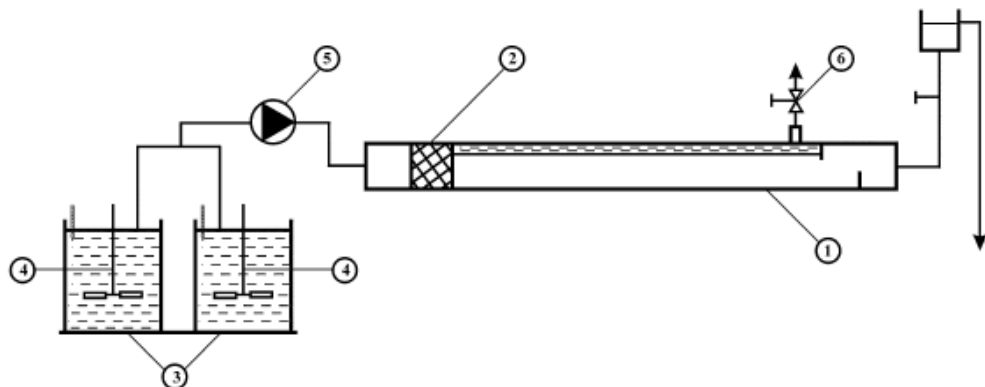
Menetelmä	Jatkuvatoiminen hiekkasuodatus	Karkeahiekkasuodatus	Multimedia (hiekkaja antrasiitti)
Virtaussuunta	Ylös	Alas	Alas
Väliaineen koko, mm	1-2	1-3	Hiekka 0.4-1 Antrasiitti 0.8-2
Väliaineen pallomaisuus	0.8	0.8-0.9	Hiekka 0.8 Antrasiitti 0.7
Pedin pituus, m	1.2	1.5 – 2	Hiekka 0.5 Antrasiitti 0.7
Poistotehokkuus	Kohtalainen	Korkea	Hiekka, korkea Antrasiitti, matala

Sekerov Sokolovic *et al.* tutkivat syväsuodatusmenetelmää kahdella eri rakenteella artikkelissa “ Separation of Oil-in-Water Emulsion Using Two Coalescer of Different Geometry”. Seuraavaksi käydään läpi tutkimuksen tärkeimpiä havaintoja. Kuvassa 7 on esitetty tutkimuksessa käytetyn pystysuoran mallin rakenne, josta käytettiin nimitystä ”04”. Kyseinen rakenne on ns. pystysuora putki-putki-systeemi. Putkissa käytettiin kahta eri väliainetta, jotka olivat granulaarinen polystyreeni (EPS, granular expanded polystyrene) sekä polyuretaani (PU). Jätevesi johdettiin systeemin pohjalta polystyreeni läpi (1), jonka jälkeen virtaus muuttuu alhaalta ylöspäin meneväksi läpäisten PU-pedin (2). Öljyjäte kerättiin talteen rakenteen ylhäältä venttiilin 3 kautta. (Secerov Sokolovic, Govedarica & Sokolovic, 2010.)



Kuva 7. Putki-putki-systeemin rakenne syväsuodatuksessa (Secerov Sokolovic *et al.*, 2010).

Kuvassa 8 on esitetty toisen systeemin rakenne. Tästä käytettiin nimitystä ”H”, joka on vaakasuora 1 metrin pituinen ”putki”. Tämän rakenteeseen kuuluu peti ja laskeutusosa. Peti sijaitsee vain putken alkupäässä kohdassa 2, öljy erotetaan laskeutusosan yläpäästä venttiilin 6 kautta.



Kuva 8. Vaakasuora syväsuodatusmenetelmä (Secerov Sokolovic *et al.*, 2010).

Syväsuodatuksen erotustehokkuuteen vaikuttavat parametrit ja niiden merkitys on selvitetty aiemmin koalesenssin teoriaa koskevassa luvussa. Tämä tutkimus osoitti, että korkeilla virtausnopeuksilla vaakasuora menetelmä on tehokkaampi kuin pystysuora menetelmä. Matalilla virtausnopeuksilla menetelmien välillä ei ollut suuria eroja. Korkeilla virtausnopeuksilla ylöspäin virtaava menetelmä on vähiten tehokkain. Tärkein huomioonotettava seikka syväsuodatuksessa on se, että onko toimintavirtausnopeus yli vai alle niin sanotun kriittisen virtausnopeuden. Virtausnopeuden ollessa alle kriittisen nopeuden tapahtui koalesenssi niin, että isommat pisarat erottuivat kulkeuduttuaan pedin läpi. Virtausnopeuden ylittäessä kriittisen virtausnopeuden tapahtui uudelleendispergointia. (Secerov Sokolovic *et al.*, 2010.)

Eri rakenteet eivät vaikuttaneet erotustehokkuuteen, vaan määrittivät ennemminkin kriittisen virtausnopeuden. Miksi kuitenkin ”04” rakenne oli tehottomampi kuin rakenne ”H”? Rakenne ”04” sisältää sekä ylhäältä alaspäin että alhaalta ylöspäin virtausmoodin. Virtausmoodeista johtui sovelluksen erittäin alhainen toimintanopeus, joka oli 7m/h. Tämä nopeus oli kriittinen kolmelle kymmenestä tutkimuksessa käytetyistä öljylaaduista. Suodatustehokkuus on paljon alhaisempi kriittisen virtausnopeuden alapuolella, johtuen systeemin epävakavuudesta. Järjestelmä ”H” käyttäytyi samalla lailla vain toimintanopeuden 60 m/h alapuolella. Rakenne H:lla on kaksi etua verrattuna ”04” rakenteeseen. Nämä edut olivat korkeampi toimintanopeus sekä se, että suodatustehokkuus ei ollut riippuvainen öljypitoisuudesta. Rakenteen muodolla ei ollut merkitystä suodatustehokkuuteen, mutta se määritteli kriittisen virtausnopeuden. (Secerov Sokolovic *et al.*, 2010.)

4.1.2 Syväsuodatuksen olosuhteet

Partikkeleiden ja väliaineiden pintavarauksilla on suuri merkitys syväsuodatuksessa. Suotuisat olosuhteet ovat silloin kuin suodatettavat partikkelit ja väliaineen hiukkaset ovat vastakkainmerkkisestä latautuneet. Tämä mahdollistaa puoleensavetävän vuorovaikutuksen näiden välille. Epäsuotuisissa olosuhteissa tapahtuu vastakkaista vaikutusta (hylkimistäpahtumaa). Jätevesien puhdistuksessa vallitsevat olosuhteet ovat epäsuotuisat prosessin kannalta, koska väliaine sekä emulsion partikkelit ovat negatiivisesti varautuneet. (Keir *et al.*, 2009.)

4.1.3 Puhdistus

Syväsuodatuksen haittoihin kuuluvat suodattimen holvaantuminen ja tukkeutuminen. Nämä johtavat painehäviön lisääntymiseen, joka nostaa energiantarvetta. Tästä syystä puhdistetaan suodatin vastavirtaperiaatteella tietyin väliajoin. Väliaineesta riippuen toimii suodatin yleensä 8-48 tunnin sykleissä. Varsinkin jätevesien käsittelyssä tulee pesuvaihe yleensä suorittaa päivittäin. Pesuvälin jäädessä alle 8 tuntiin on prosessia vaikea hallita ja tarvittavan pesuveden määrä nousee korkeaksi. (Svarovsky, 1981.)

Automaattinen puhdistus on erittäin yleinen ja se perustuu paine-eron tarkkailuun. Kun asetettu raja ylitetään, otetaan suodatin pois käytöstä ja pesuvaihe alkaa. Asetetun pesuajan jälkeen palaa suodatin normaaliin toimintatilaan. Puhdistusprosessi on niin sanottu vastavirtapesu, johon kuuluu vedellä/suodoksella sekä mahdollisesti ilmalla pesu. Puhdistukseen käytetyt virtaukset ovat yleensä turbulenttisia, jotta väliaine saataisiin kunnolla puhdistettua. Turbulenttisessa virtauksessa osa väliaineesta irtoaa ja kulkeutuu virran mukana. Pesuvaiheessa menee näin ollen väliainetta aina vähän hukkaan. Yleiset puhdistusominaisuudet ovat seuraavat: virtausnopeus 36m/h, aika 3-8 min ja suodoksesta pesuun käytetään noin 1-5 %. Taulukossa 3 on esitetty puhdistusvaiheen ominaisuuksia eri syväsuodatusmenetelmille. (Rushton *et al.*, 2000.)

Taulukko 3. Puhdistusvaiheen olosuhteet eri menetelmille (Rushton *et al.*, 2000).

Menetelmä	Jatkuvatoiminen hiekkasuodatus	Karkeahiekkasuodatus	Multimedia (hiekkaja antrasiitti)
Suodatusvirtaussuunta	Ylös	Alas	Alas
Puhdistus	Jatkuva	Jaksottainen	Jaksottainen
Veden määrä, m ³ /m ² /d	19	30	30
Ilman määrä m ³ /m ²	10–12 (7.5 bar)	120 (1 bar)	50 (0.5 bar)
Aika	Jatkuva	2h/d	1h/d
Investointikustannukset	Korkea	Matala	Kohtalainen
Käyttökustannukset	Korkea	Matala	Matala

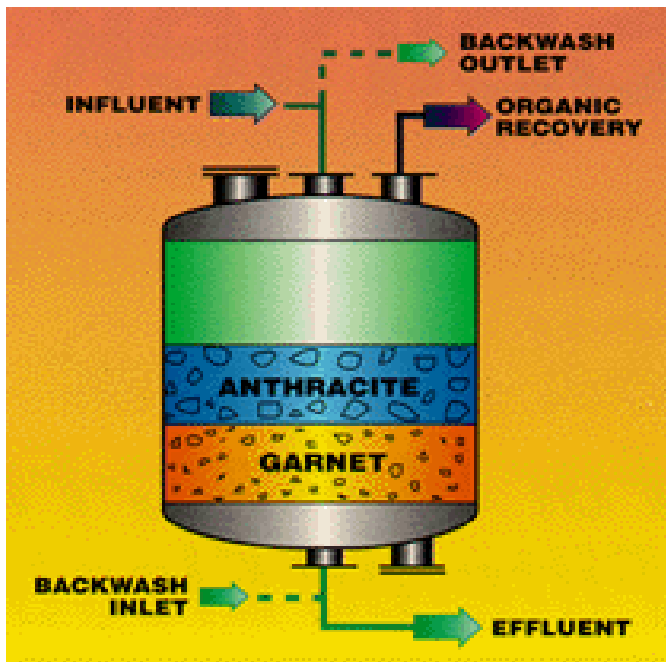
Monikerrossuodattimissa (virtaus ylhäältä alaspäin), joutuu ylempi yleensä karkeampi kerros, kovemmalle käytölle. Tästä johtuen suodatin tukkeutuu ensisijaisesti yläpuolelta. Kui-

tenkin alempi, yleensä hienompi kerros, olisi vielä käyttökelpoinen. Mikäli samat väliaineet ovat käytössä alhaalta ylöspäin käytettävässä virtausmoodissa, on käyttäytyminen samanlaista. Tässä systeemissä on kuitenkin kuormitus tasaisempaa koko suodattimen läpi, jolloin on alhaalta ylöspäin virtaavan sovelluksen käyttöaika pidempi kuin vastaavan ylhäältä alaspäin omaavan virtausmoodin rakenne. (Rushton *et al.*, 2000.)

4.2 DM-suodatus

DM-suodatuksella (Dual Media) tarkoitetaan sellaista sovellusta, jossa kerroksittain käytetään kahta eri väliainetta. Yleisimmin käytössä olevat väliaineet ovat antrasiitti ja hiekka. DM-suodattimien tehokkuus perustuu siihen, että eri väliainekerroksien valinnoilla voidaan erivaiheissa poistaa erikokoisia partikkeleita. Esimerkiksi päällimmäisessä, karkeassa antrasiittikerroksessa, erotetaan orgaaninen faasi ja isoimmat kiintoainepartikkelit. Pienemmät partikkelit erotetaan syvemmällä olevassa hiekkakerroksessa. Tämä mahdollistaa huomattavasti paremman tehokkuuden kuin yhden väliaineen suodattimet. (Zouboulisa, Traskasa & Samarasb, 2007.)

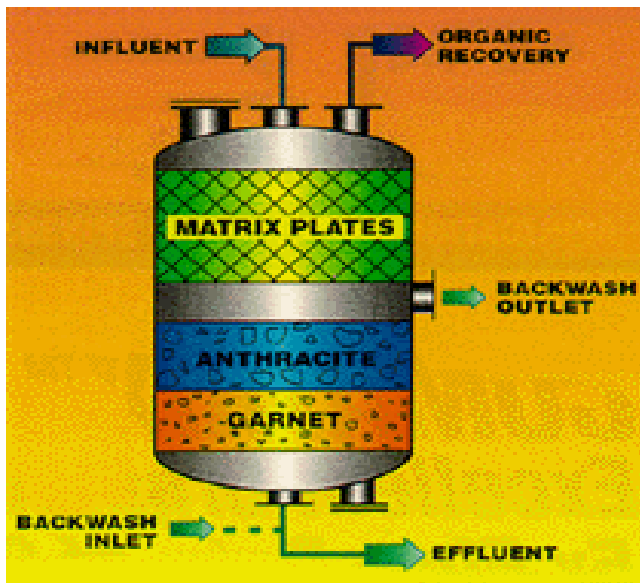
Kuvassa 9 on esitetty eräs kaksikerrosrakenne. Tässä päällimmäisenä kerroksena on antrasiittikerros ja alempana granaattikerros. Sovelluksessa syötetään suodatettava emulsio rakenteen yläosasta, josta se kulkeutuu alaspäin väliainekerroksien läpi suodattuen. Erotettu orgaaninen aines kerätään talteen kolonnin yläpäästä erotusventtiilin kautta. Rakenteessa on myös nähtävissä vastavirtapesulinjat. (SpinTek, 2014.)



Kuva 9. DM-suodattimen rakenne, jossa ylempänä väliainekerroksena antrasiitti ja alempana granaatti (SpinTek, 2014).

4.3 CoMatrix-sovellus

CoMatrix-sovellus on Spintek Filtration kehittämä sovellus. Kuvassa 10 on esitetty CoMatrix-sovelluksen periaatekuva. Säiliön yläosa sisältää lamellityyppisen ratkaisun, joka on suunniteltu poistamaan orgaanisen aineksen suuret pisarat. Kolonnin alaosaan koostuu DM-suodattimesta. DM-suodattimen päällimmäinen kerros on antrasiittia, jonka tarkoituksena on poistaa nesteestä jäljelle jäänyt orgaaninen materiaali. Alempi kerros on taas granaattia, jonka tarkoituksena on poistaa suspensiohiukkaset. DM-suodattimen rakenne on suunniteltu sellaiseksi, että järjestelmää voidaan käyttää suurilla virtausnopeuksilla. Yläosa ei vaadi tietyin väliajoin suoritettavaa puhdistusta, kun taas DM-suodatusosa vaatii. Pesuvaiheen ajaksi pystytään lamelliosaa erottamaan systeemistä. (Sole, Stewart, Maluleke, Rampersad & Mavhungu, 2007.)



Kuva 10. CoMatrix-sovelluksen periaatekuva (SpinTek, 2014.)

CoMatrix -menetelmää on käytetty eri sovelluksiin kupariteollisuudessa. Tämän menetelmän edut perinteiseen menetelmään verrattuna ovat:

- korkeammat virtausnopeudet
- 65 % alhaisemmat kustannukset (käyttö/asennus)
- 70 % alhaisempi pesuveden määrä
- orgaanisen aineen pitoisuus saadaan alle 2ppm
- pienempi väliaineen määrä (Sole *et al.*, 2007).

5. VÄLIAINEET

Kuten on jo aiemmin mainittu, voidaan öljy-neste-emulsiot koalesenssimekanismilla erottaa johtamalla neste suodatuspedin läpi. Suodatuspeti sisältää joko kuitumaisen tai granulaarisen väliaineen. Kuitumainen väliaine omaa korkeamman huokoisuuden ja ominaispinta-alan verrattuna karkeaan granulaariseen väliaineeseen. Verrattaessa erityyppisiä väliaineita, samassa petipituudessa ja toimintaolosuhteissa, mahdollistavat kuitumaiset väliaineet paremman erotustehokkuuden. (Secerov Sokolovic & Sokolovic, 2004.)

Teollisuudessa on tehty lukuisia tutkimuksia käytössä olevista väliaineista öljy-vesiemulsioiden erottamiseen koalesenssisuodatuksella. Kuitumaisia sekä granulaarisia petejä

on käytetty öljyn erottamiseen jätevesistä. Eräillä luonnonkuiduilla (puuvilla, kenafhamp-
pu, villa) on havaittu korkeampi sorptiokapasiteetti kuin markkinoilla olevilla synteettisillä
kuiduilla. Luonnonkuitujen erinomaiset sorptiokapasiteetit sekä korkea biohajoavaisuus,
tekevät näistä materiaaleista houkuttelevan vaihtoehdon synteettisille kuiduille. (Kundu &
Mishra, 2013.)

Savimineraalit ovat erittäin tehokkaita ja halpoja väliaineita, johtuen niiden kemiallisesta ja
mekaanista pysyvyydestä, korkeasta ominaispinta-alasta sekä rakenneominaisuuksista.
Sepioliitti kuuluu savimineraaleihin ja tällä on ainutlaatuinen rakenne ja selkeät kapeat
käytävät. Tällä on myös korkein ominaispinta-ala kaikista savimineraaleista. Korkea per-
meabiliteetti ja omantakeiset ominaisuudet tekevät näistä erittäin tehokkaita väliaineita.
(Rajakovic, Aleksic, Radetic & Rajakovic, 2007.)

Aktiivihiiltä ja polypropyleeniä on tutkittu öljyn erottamiseen jätevesistä. Nämä omaavat
korkean huokoisen materiaalin, joka sisältää lukuisan määrän mikrohuokoisia. Molemmat
materiaalit ovat kuitenkin kalliita ja regenerointi aiheuttaa ongelmia, mikä taas nostaa käyt-
tökustannuksia. Aktiivihiili on myös herkkä tukkeutumaan, kun orgaanisen aineen pitoi-
suus liuoksessa on 100 ppm tai enemmän. Näistä seikoista johtuen on vastikään alettu tut-
kimaan polymeerisiä hartseja vaihtoehtoisina väliaineina jätevesien suodatuksessa. (Kundu
& Mishra, 2013.)

5.1 Kuitumaiset väliaineet

Kuitumaiset väliaineet muodostavat suodatuskerroksen, joka koostuu lukuisista hienoista
kuiduista. Kuitujen halkaisija on 0,5-30 µm riippuen käytetystä materiaalista. Nämä kuidut
ovat satunnaisesti järjestäytyneet muodostaen useita kiemurtelevia virtauskanavia tai auk-
koja, joihin partikkelit kiinnittyvät. Yleisimmät käytössä olevat kuitumaiset väliaineet ovat
selluloosa, puuvilla, mikrolasikuidut ja synteettiset kuidut (esimerkiksi polypropyleeni).
Suodatusteho on riippuvainen kuidun halkaisijasta, mitä kapeammalla kuidut ovat, sitä
tiiviimmäksi ne voidaan pakata. Tiiviimpi rakenne mahdollistaa suodattimessa pienemmät
virtauskanavat. Mikrolasikuiduilla on pienempi halkaisija kuin selluloosalla ja näin ollen
parempi suodatustehokkuus. Kuitumaisia väliaineita käytetään yleensä mikrometriä pie-
nempien aerosolien suodatuksessa. (Dickenson, 1992.)

5.2 Huokoiset ja kakkumaiset väliaineet

Huokoiset väliaineet ovat samantyyppisiä kuin kuitumaiset. Nämäkin väliaineet muodostavat virtauskanavat, joihin partikkelit kiinnittyvät. Ne eroavat kuitumaisista kuitenkin siinä, että niiden perusaine on kiinteä. (Dickenson, 1992.)

Kakkumaiset väliaineet soveltuvat vain tiettyihin käyttötarkoituksiin. Kakkumaiset väliaineet koostuvat erillisistä ja irtonaisista partikkeleista, jotka muodostavat ”kakun”. Ontelot partikkeleiden välillä muodostavat virtauskanavat suodatusta varten. Näissä väliaineissa ei käytetä sidosaineita pedin pakkaamiseen. Yleisesti käytössä olevat väliaineet ovat hiekka, savi, puun kuidut ja puuvillakuidut. (Dickenson, 1992.)

5.3 Granulaariset väliaineet

Granulaarisella väliaineella tarkoitetaan väliainetta, jonka koostumus on raemainen. Yleisimmät käytössä olevat granulaariset väliaineet ovat hiekka, kvartsi, antrasiittihiili ja ilmeniitti. Näiden lisäksi on olemassa muitakin luonnon materiaaleja, jotka luokitellaan granulaarisiksi väliaineiksi. Väliaineiden alkuperästä riippuen voi näillä olla aivan erilaiset muodot, koot ja koostumukset. (Mitrouli, Karabelas, Yiantsiosa & Kjølsethc, 2009.)

Granulaaristen väliaineiden tulee täyttää useita eri vaatimuksia, jotta ne soveltuvat väliaineiksi. Näihin vaatimuksiin kuuluvat raekoko, pintaominaisuudet, tiheys, huokoisuus, liukenevuus ja kestävyys. Lisäksi tulisi huomioida tyhjän tilan osuus suodatuspedissä. Rae-muoto riippuu pääasiassa materiaalin alkuperästä. Rakeet, jotka on kerätty talteen joista ovat yleensä pyöreitä ja pehmeitä. Kun taas rakeet, jotka ovat peräisin isompien lohcareiden murskauksesta, ovat enemmän kulmikkaita muodoltaan. Rakeiden muoto vaikuttaa kiinteän aineen huokoisuuteen, joka taas vaikuttaa painehäviöön. Granulaarisia väliaineita voidaan käyttää joko yksinään tai monikerrosrakenteissa. (Mitrouli *et al.*, 2009.)

5.4 Jättemateriaalit

Nahkateollisuudesta syntyy ”jätteenä” kromilastuja sisältävää kiintoainetta, jolla on havaittu olevan korkea sorptiokyky. Lisäksi näille on ominaista alhainen tiheys, korkea kantokyky, huokoisuus ja myrkyttömyys. Alhainen tiheys johtaa siihen, että nämä granulaariset partikkelit kelluvat veden päällä. Näillä on kyky absorboida moninkertaisesti oman massan määrä (6,5–7,6 g öljyä ja 6,3 g hiilivetyjä grammaa kohden). ”Jättemateriaalien” käyttö väliaineena jätevesien puhdistuksessa mahdollistavat matalammat prosessien käyttökustannukset sekä jätteiden hyötykäytön. (Gammoun, Tahiri, Albizane, Azzi, Morosd, Garrigues & de la Guardia, 2007.)

5.5 Sorptiotehokkuus

Väliaineen sorptiotehokkuus voidaan määrittää käyttämällä uutto-gravimetristä menetelmää. Öljyn sorptiotehokkuus voidaan laskea seuraavan yhtälön avulla (Rajakovic *et al.*, 2007):

$$q = \frac{V(c_i - c_f)}{m} \quad (14)$$

jossa

C_i	alkukonsentraatio
C_f	loppukonsentraatio
m	väliaineen massa
V	näytteet tilavuus.

6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli koota kirjallisuustyö koalesenssisuodatuksesta ja siinä käytettävistä väliaineista. Kirjallisuustyö jakautui karkeasti kolmeen eri osaan, jotka olivat koalesenssin teoria, syväsuodatus ja väliaineet. Työn suurin painopiste oli koalesenssin teoriassa. Koalesenssiin vaikuttaa useat eri parametrit, mekanismit ja voimat. Väliaineen valinnalla on myös suuri merkitys suodatushokkuuteen ja koalesenssi todennäköisyyteen. Koalesenssisuodatuksista käytettiin tässä työssä myös nimitystä syväsuodatus, joka kuvaa kokonaisvaltaisemmin prosessia.

Koalesenssiin vaikuttavat emulsion ominaisuudet (pisarakoko, pintajännitys, tiheys, konsentraatio, viskositeetti), suodatuksen toimintaolosuhteet (massavirta, paine-ero), väliaineen valinta (kostuvuus, huokoiskoko, kuidun hienorakeisuus, permeabiliteetti, paksuus, huokoisuus) sekä suodatuspedin ominaisuudet (pituus/paksuus, ominaispinta-ala). Näiden eri parametrien vaikutus koalesenssiin on otettava huomioon jokaiselle suodatussovellukselle erikseen. Näistä paine-eron määrittäminen on yksi tärkeimmistä suureista suodatusprosessin kannalta.

Yleisesti voidaan sanoa, että koalesenssitehokkuus laskee virtausnopeuden ja konsentraation kasvaessa sekä paranee pituuden kasvaessa. Oikeanlainen väliaineen kostuvuus parantaa koalesenssia sekä optimaalinen permeabiliteetti parantaa koalesenssitehokkuutta. Näiden parametrien kohdalla olisi tärkeää aina määrittää kriittiset tasot. Kriittisellä tasolla tarkoitetaan sitä tasoa, jolla saavutetaan maksimihyöty. Kriittinen virtausnopeus koalesenssin kannalta on erittäin oleellinen. Tämä on se virtausnopeus, jolla systeemi toimii optimaalisesti. Liian suurella virtausnopeudella kasvaa poisteen öljypitoisuus johtuen siitä, että koalesenssille ei jää tarpeeksi aikaa. Suurin mahdollinen kriittinen virtausnopeus saavutetaan pienillä öljypitoisuuksilla ja suurilla pedin pituuksilla. Kriittinen pedin pituus on riippuvainen pedin permeabiliteetista, öljykonsentraatiosta ja virtausominaisuuksista. Kriittisessä pedin pituudessa on koalesenssi herkkä öljypitoisuuksien muutoksille. Kriittisen pedin pituuden alapuolella muuttuu kriittinen virtausnopeus dramaattisesti öljykonsentraation noustessa. Kuitenkin pedin pituudella on myös se merkitys, että liian pitkät pedit mahdollistavat pisaroiden uudelleendispergoinnin. Tämä johtaa taas siihen, että öljykonsentraatio poisteessa voi kasvaa, jollei myös uudelleenkoalesenssia tapahdu. Prosessin herkkyyden kasvu pedin pituuden sekä permeabiliteetin pienentyessä.

Syväsuodatusmenetelmää käytetään teollisuudessa muun muassa öljyisten jätevesien suodatuksessa. Öljy-vesi-emulsiot ovat yleisesti stabiileita emulsioita, joita ei voida perinteisellä gravitaatioerotusmenetelmällä erottaa. Näille emulsiolle on tyypillistä pienet pisarakoot ja korkea stabiilisuus. Emulsioiden väliset repulsiivoimat vastustavat pisaroiden lähestymistä ja kiinnittymistä. Lähestymisvaiheessa onkin erittäin tärkeää määrittää systeemin sähköiset vuorovaikutusvoimat. Tämä voidaan määrittää zeta-potentiaalin avulla. Zeta-potentiaalia alentamalla, lähelle arvoa nollaan, voidaan prosessille mahdollistaa suotuisat olosuhteet. Zeta-potentiaalia voidaan alentaa lisäämällä elektrolyyttejä emulsioon. Olosuhteiden ollessa suotuisat pystyvät partikkelit lähestymään toisiaan sellaisella etäisyydellä, että van der Waalsin attraktiivoimat voivat mahdollistaa kiinnittymisen.

Syväsuodatuksen etuihin kuuluvat sen kompakti koko, yksinkertainen käyttö, automaatio, huolto, alhaiset käyttökustannukset, korkea suodatustehokkuus sekä kyky erotella pienemmätkin partikkelit. Menetelmän haittoihin lukeutuu kuitenkin väliaineen tukkeutuminen ja holvaantuminen. Nämä vaikuttavat painehäviöön ja menetelmä vaatiikin väliaineen puhdistuksen tai uusimisen tietyin väliajoin. Näistä seikoista johtuen on väliaineen valinnalla suuri merkitys prosessin toimivuuden ja kustannustehokkuuden kannalta.

Suodatuspeti sisältää joko kuitumaisen tai karkean granulaarisen väliaineen. Kuitumainen väliaine omaa korkeamman huokoisuuden ja ominaispinta-alan kuin granulaarinen väliaine. Viimeaikoina on tutkittu paljon eri väliaineiden käyttöä öljy-vesi-emulsioiden erottamiseen syväsuodatuksella. Kuitumaisia sekä granulaarisia petejä on käytetty öljyn erottamiseen jätevesistä. Eräillä luonnonkuiduilla (puuvilla, kenafhamppu, villa) on havaittu korkeampi sorptiokapasiteetti kuin markkinoilla olevilla synteettisillä kuiduilla. Luonnonkuitujen erinomaiset sorptiokapasiteetit sekä korkea biohajoavaisuus, tekevät näistä materiaaleista houkuttelevan vaihtoehdon synteettisille kuiduille. Tiedyt väliaineet kuten aktiivihiili ja polypropyleeni ovat tehokkaita mutta kuitenkin kalliita ja regenerointi aiheuttaa ongelmia. Regenerointi nostaa käyttökustannuksia. Näistä seikoista johtuen on alettu tutkimaan polymeerisiä hartseja vaihtoehtoisina väliaineina jätevesien suodatuksessa.

Koalesenssisuodatus on tehokas menetelmä öljyn suodatukseen. Syväsuodatusmenetelmästä on olemassa useampia eri kaupallisia sovelluksia. Yleinen trendi on se, että käytetään monikerrospetirakennetta, jotta pystytään takaamaan täydellisempi koalesenssi. Menetelmän ongelma on kuitenkin väliaineen tukkeutuminen ja tästä johtuva käyttökustannuksien nousu. Eräs ratkaisu olisi polymeeristen jättemateriaalien käyttö väliaineena. Näin saataisiin

jäte hyötykäyttöön. Toinen vaihtoehto on väliaineen regenerointi. Suurimmat kehityskohdet ja tulevaisuuden tutkimuksen liittyvät lähinnä väliaineiden kehittämiseen, puhdistukseen, regenerointiin ja jättemateriaalien hyötykäyttöön.

LÄHDELUETTELO

Andan, S. 2010. *Modeling of Drainage in Coalescence Filtration*. The University of Akron. The Graduate Faculty. Väitöskirja. Akron: The University of Akron.

Bansal, S., von Arnim, V., Stegmaier, T. & Planck, H. 2011. Effect of Fibrous Filter Properties on the Oil-in-Water-Emulsion Separation and Filter Performance. *Journal of Hazardous Materials*, vol.190, pp.45-50.

Camfil. 2009. Camfil suodatusmekanismit. Saatavissa: <http://www.camfil.fi/Suodatintekniikkaa/Suodatusmekanismit/>. [viitattu 2.11.2014].

Dickenson, C. 1992. *Filters and Filtration Handbook*. (3 rd ed.). Oxford: Elsevier Advanced Technology.

Gammoun, S., Tahiri, S., Albizane, A., Azzi, M., Moros, J., Garrigues, S. & de la Guardia, M. 2007. Separation of Motor Oils, Oily Wastes and Hydrocarbons from Contaminated Water by Sorption on Chrome Shavings. *Journal of Hazardous Materials*, vol.145, pp.148-153.

Gomes, D. J., de Souza, N. C. & Silva, J. R. 2013. Using a monocular optical microscope to assemble a wetting. *Measurement*, vol.46, pp.3623-3627.

Govedarica, D. D., Secerov Sokolovic, R. M., Sokolovic, D. S. & Sokolovic, S. M. 2013. A Novel Approach for the Estimation of the Efficiency of Steady-State Fiber Bed Coalescence. *Separation and Purification Technology*, vol.104, pp.268-275.

Hazlett, R. 1969. Fibrous Bed Coalescence of Water. *I&EC Fundamentals*, vol.8, pp.625-632.

Ichikawa, T. 2007. Electrical demulsification of oil-in-water emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol.302, pp.581-586.

Jingquan, L., & Yongan, G. 2005. Coalescence of Oil-in-Water Emulsions in Fibrous and Granular Beds. *Separation and Purification Technology*, vol.42, pp.1-13.

Keir, G., Jegatheesan, V. & Vigneswaran, S. 2009. Deep Bed Filtration: Modelling Theory and Practice. Saatavissa: <http://www.eolss.net/sample-chapters/c07/e6-144-08.pdf> [viitattu 4.11.2014]

- Krasinski, A. 2013. A Numerical Model of Droplets Coalescence and Drainage in Fibrous Structures. *Chemical Engineering Transactions*, vol.32, pp.1495-1500.
- Kulkarni, P. S., Patel, S. U. & Chase, G. G. 2012. Layered Hydrophilic/Hydrophobic Fiber Media for Water-in-Oil Coalescence. *Separation and Purification Technology*, vol.85, pp.157-164.
- Kundu, P. & Mishra, I. M. 2013. Removal of Emulsified Oil from Oily Wastewater (Oil-in-Water Emulsion) Using Packed Bed of Polymer Resin Beads. *Separation and Purification Technology*, vol.118, pp.519-529.
- Lindroos, J. (2012). *Täyteainepitoisuuden ja retentioainesysteemin optimointi*.
Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Kemiantekniikan osasto. Diplomityö. Lappeenranta:
Lappeenrannan teknillinen yliopisto.
- Maiti, S., Mishra, I. M., Bhattacharay, S. D. & Joshi, J. K. 2011. Removal of Oil-in-Water Emulsion Using a Packed Bed of Commercial Resin. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 389, pp.291-298.
- Mitrouli, S. T., Karabelas, A. J., Yiantsiosa, S. G. & Kjølseth, P. A. 2009. New Granular Materials for Dual-Media Filtration of Seawater: Pilot Testing. *Separation and Purification Technology*, vol.65, pp.147-155.
- Moazed, H. & Viraraghavan, T. 2002. Coalescence/Filtration of an Oil-in-Water Emulsion in a Granular Organo-Clay/Anthracite Mixture Bed. *Water, Air, and Soil Pollution*, vol.138, pp.253-270.
- Nilsson, M. A. & Rothstein, J. P. 2011. The Effect of Contact Angle Hysteresis on Droplet Coalescence and Mixing. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.363, pp.646-654.
- Nowak, E., Robbins, P., Combes, G., Stitt, H. E. & Pacek, A. W. 2013. Measurements of contact angle between fine, non-porous particles with varying hydrophobicity and water and non-polar liquids of different viscosities. *Powder Technology*, vol.250, pp.21-32.
- Rajakovic, V., Aleksic, G., Radetic, M. & Rajakovic, L. 2007. Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, pp.494-499.

Rushton, A., Ward, A. & Holdich, R. 2000. Solid-Liquid Filtration and Separation Technology (2 ed.). Weinheim: WILEY-VCH.

Secerov Sokolovic, R. M. & Sokolovic, S. M. 2004. Effect of the Nature of Different Polymeric Fibers on Steady-State Bed Coalescence of an Oil-in-Water Emulsion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.43, pp.6490-6495.

Secerov Sokolovic, R. M., Govedarica, D. D. & Sokolovic, D. S. 2010. Separation of Oil-in-Water Emulsion Using Two Coalescer of Different Geometry. *Journal of Hazardous Materials*, vol.175, pp.1001-1006.

Secerov Sokolovic, R. M., Govedarica, D. D. & Sokolovic, D. S. 2014. Selection of Filter Media for Steady-State Bed Coalescer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, pp.2484-2490.

Secerov Sokolovic, R. M., Vulic, T. J. & Sokolovic, S. M. 2007. Effect of Bed Length on Steady-State Coalescence Oil-in-Water Emulsion. *Separation and Purification Technology*, vol.56, pp.79-84.

Secerov Sokolovic, R. M., Sokolovic, S. M. & Dokovic, B. D. 1997. Effect of Working Conditions on Bed Coalescence of an Oil-in-Water Emulsion Using a Polyurethane Foam Bed. *Ind.Eng.Chem.Res*, vol. 36, pp.4949-4953.

Shin, C. & Chase, G. 2004. Water-in- oil Coalescence in Micro-Nanofiber Composite Filters. *AIChE Journal*, vol. 50, pp.343-350.

Sole, K. C., Stewart, R. J., Maluleke, R. F., Rampersad, A. & Mavhungu, E. A. 2007. Removal of Entrained Organic Phase from Zinc Electrolyte: Pilot Plant Comparison of CoMatrix and Carbon Filtration. *Hydrometallurgy*, vol.89, pp. 11-20.

Speth, H., Pfennig, A., Chatterjee, M. & Franken, H. 2002. Coalescence of Secondary Dispersions in Fiber Beds. *Separation and Purification Technolgy*, vol.29, pp.113-119.

Spielman, L. A. & Goren, S. L. 1970. Progress in Induced Coalescence and a New Theoretical Framework for Coalescence by Porous Media. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol.62, pp.10-24.

- SpinTek. 2014. Dual Media SX Filters-For Organic-Free and Filtered Electrolyte. Saatavissa: <http://www.spintek.com/dual-media-sx-filters/>. [viitattu 1.12.2014]
- Srinivasan, A., Viraraghavan, T. & Ng, K. T. W. 2012. Coalescence/Filtration of an Oil-in-Water Emulsion in an Immobilized *Mucor rouxii* Biomass Bed. *Separation Science and Technology*, vol. 47, pp.2241-2249.
- Svarovsky, L. 1981. Solid-Liquid Separation. Witham: Mansell.
- Talka, I. (2006). *Pienpolton hiukkasten sähköinen suodattaminen*. Jyväskylän yliopisto. Fysiikan laitos. Pro gradu-tutkielma. Jyväskylä: Jyväskylän yliopisto.
- Wagenin UR, 2014, Dynamics of Emulsion Coalescence. Saatavissa: <https://www.wageningenur.nl/en/show/Dynamics-of-Emulsion-Coalescence.htm>. [viitattu 15.10.2014].
- Wang, S., Qin, W. & Dai, Y. 2012. Separation of Oil Phase from Dilute Oil/Water Emulsion in Confined Space Apparatus. *Separation Science and Engineering*, vol. 20, pp.239-245.
- Yang, B. W. & Chang, Q. 2008. Wettability Studies of Filter Media Using Capillary Rise Test. *Separation and Purification Technology*, vol.60, pp.335-340.
- Yeung, A., Moran, K., Masliyah, J. & Czarnecki, J. 2003. Shear-Induced Coalescence of Emulsified Oil Drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.265, pp.439-443.
- Zamani, A. & Maini, B. 2009. Flow of Dispersed Particles Through Porous Media-Deep Bed Filtration. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol.69, pp.71-88.
- Zouboulisa, A., Traskasa, G. & Samarasb, P. 2007. Comparison of Single and Dual Media Filtration in a Full-Scale Drinking Water Treatment Plant. *Desalination*, vol.213, pp.334-342.